ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

76. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHSUNDSIEBZIGSTER BAND

Mit 312 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1932

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 12. Mai 1932.

Seite

A. v. Hippel, Die Gesetze des Kathodenfalls. (Eingegangen am 5. April 1932) 1

H. Schüler und E. G. Jones, Über den Isotopenverschiebungseffekt bei Hg, Tl und Pb. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium Einstein-Institut, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingeg. am 2. April 1932) 14

W. Kast, Anisotrope Flüssigkeiten („flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. II. (Eingegangen am 2. April 1932) 19

R. Bowling Barnes und F. Matossi, Messungen mit dem photoelektrischen Relais. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1932) 24

Heinrich Kuhn und Kurt Freudenberg, Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1932) 38

J. Rud Nielsen, Das Ramanspektrum wässeriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1932) 55

E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff und B. Rosen, Über die Dissoziation von Molekülionen durch Stoß. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1932) 60

E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff und B. Rosen, Über den Stoß langsamer Elektronen in Gasen. III. Bildung von mehrfach geladenen Molekülionen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1932) 70

Kôtarô Honda, Tamotu Nishina und Tokutaro Hirone, Eine Theorie der durch hydrostatischen Druck verursachten Änderung des elektrischen Widerstandes in Metallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932) 80

Rudolf Sewig, Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden. (Aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft, Fabrik A, Berlin.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932) 91

Hildegard Schaumann, Ultraviolettabsorption von Nitraten und Chromaten bei 20° K. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932) . . 106

S. Sambursky, Zum Intensitätsabfall in verbotenen Serien. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1932) 132

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 31. Mai 1932.

Willi Schütze, Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1932) 135

Willi Schütze, Orientierungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumchloridkristalle. (Eingegangen am 13. April 1932) 151

Seite

H. Ebert, Über den Begriff der relativen Feuchtigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1932) . . 163

Tikvah Alper, Über die δ-Strahlen und die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für langsame Elektronen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1932) 172

Ernst Lau und **Erich Ritter,** Das Multiplex-Interferenzspektroskop im Vergleich mit anderen Interferenzspektroskopen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Laboratorium der Firma Halle Nachf., Berlin-Steglitz.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1932) . . 190

W. Meissner und **K. Steiner,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVIII. Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1932) 201

H. Kallmann, W. Lasareff und **B. Rosen,** Bildung, Nachweis und Absorption von langsamen Neutralstrahlen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1932) 213

O. Klein, Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen. (Eingegangen am 18. März 1932) 226

A. Carrelli und **J. J. Went,** Intensitätsmessungen im Raman-Spektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1932) 236

W. Weizel und **O. Beeck,** Ionisierung und Anregung durch Ionenstoß. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1932) 250

W. Weizel, Anregung von Edelgasen durch Stoß von Edelgasionen. (Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.) (Eingegangen am 7. April 1932) 258

Max Steenbeck, Plasmaschwingungen und selektive optische Reflexion der Metalle. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1932) 260

S. Sambursky, Zur Entstehungsursache einiger verbotener Linien im Spektrum des Hg II. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1932) 266

Herbert Meyer, Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1932) 268

F. Waibel, Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 281

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 7. Juni 1932.

Marya Kahanowicz, Über die seitliche Strahlung und die Natur der färbenden Substanz im natürlichen blauen Steinsalz. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1932) 283

H. Bethe, Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit. (Eingegangen am 4. Mai 1932) 293

Bernhard Mrowka, Wellenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls. (Eingegangen am 4. Mai 1932) 300

Seite

K. Wurm, Zum Druckeffekt beim strahlungslosen Zerfall. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Einstein-Institut, Potsdam.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932) 309

Jonas Söderqvist, Das zweite Funkenspektrum des Natriums, Na III, im extremen Ultraviolett. (Eingegangen am 18. April 1932) 316

F. Lüdi, Bemerkung zur Auslösung von Elektronen aus einer negativen Sonde durch angeregte Atome oder positive Ionen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1932) 319

Hans Klumb und **Th. Haase,** Über die Ultravioletdurchlässigkeit dünngeblasener Glasfenster. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1932) 322

V. Fréedericksz und **G. Michailow,** Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1932) 328

W. Wessel, Zur quantentheoretischen Elektrodynamik. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. III. (Eingegangen am 11. April 1932) 337

Martin Ruhemann, Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1932) . . 368

V. Kondratiew und **L. Polak,** Die Verstärkung der Prädissoziation durch Stöße und das Beersche Gesetz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1932) 386

Helmut Voges, Demonstration der Brennpunkts- und Auflösungseigenschaften des Feldes eines Zylinderkondensators an Kathodenstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1932) 390

Hellmut Seyfarth, Bemerkung zur Formgebung von Blenden beim Arbeiten mit Elektronenstrahlen in Gasen. (Eingegangen am 2. Mai 1932) . . . 395

R. Mannkopff, Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1932) 396

Alfred Seiffert, Die Reflexion der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1932) 407

W. Alexandrow, Über die Durchlässigkeit der rein Coulombschen Sperrgebiete für α-Teilchen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1932) 415

H. Geiger, Bemerkung zur Arbeit Neufeldt über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente. (Eingegangen am 28. April 1932) 420

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 20. Juni 1932.

H. Becker und **W. Bothe,** Die in Bor und Beryllium erregten γ-Strahlen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1932) 421

H. Chr. Stier, Zur Deutung des Ramsaureffektes bei symmetrischen, zweiatomigen Molekülen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1932) 439

Erik Carlsson, Die Nicht-Diagrammlinien der $K\alpha$-Strahlung von Aluminium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Mai 1932) 471

F. G. Houtermans, Über eine neue Form von Lichtquellen zur Anregung der Resonanzfluoreszenz von Metalldämpfen, insbesondere des Quecksilbers. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1932) 474

W. Kasperowicz, Über die Spaltung des Absorptionsspektrums bei Temperaturerniedrigung. (Eingegangen am 30. April 1932) 481

Seite

J. N. Hummel, Untersuchungen am Elektronenzählrohr. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932) 483

M. Kersten, Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1932) 505

H. Atorf, Die zeitliche Desakkommodation kleiner symmetrischer und unsymmetrischer Hystereseschleifen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1932) 513

F. Cavalloni, Über die Verteilung der Intensitäten in den $N_2\,\alpha$- und $NO\,\beta$-Banden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Budapest.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegang. am 26. April 1932) 527

N. Seljakow, Der Plastizitätsmechanismus. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1932) 535

Y. Fujioka, Zur Dispersionstheorie im metallischen Leiter. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1932) 537

Max Born, Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. (Eingegangen am 31. Mai 1932) 559

L. Tuwim, Einige prinzipielle Bemerkungen über Versuche mit Höhenstrahlungskoinzidenzen. (Eingegangen am 28. Januar 1932) 561

Berichtigung zu der Abhandlung von Heinrich Kuhn und Kurt Freudenberg: Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes 564

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 27. Juni 1932.

F. Seidl, Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein. Mit 5 Abbildungen. (Eingegang. am 20. Mai 1932) 565

F. Kirchner, Über die Struktur dünner Kristallschichten. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1932) 576

E. Rupp, Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1932) . . . 597

Hans Joachim Schröder, Zur Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettfärbung und Erregung von Salzkristallen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932) 608

Erich Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932) 628

Bodo von Borries und **Ernst Ruska,** Das kurze Raumladungsfeld einer Hilfsentladung als Sammellinse für Kathodenstrahlen. (Vorläufige Mitteilung aus dem Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1932) 649

F. Ollendorff und **G. Wendt,** Relativistische Korrektur der Abbildungsgesetze einer magnetischen Sammellinse für Kathodenstrahlen. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932) 655

Ernst Lenz, Die Wiedervereinigung von Ionen in Luft bei niederen Drucken. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932) 660

G. Schweikert, Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes ohne Quantenhypothese auf der Grundlage der klassischen Statistik. (Eingegangen am 29. April 1932) 679

Seite

A. Hettich und **H. Steinmetz**, Piezoelektrische Versuche nach der Methode von Giebe und Scheibe. (Eingegangen am 9. Mai 1932) 688

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 12. Juli 1932.

W. O. Schumann, Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932) 707

G. Herzberg und **K. Franz**, Fluoreszenz des H_2CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse). Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932) 720

L. Rosenfeld, Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie. (Eingegangen am 21. Mai 1932) 729

Ernst Rexer, Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. II. Ultramikroskopische Diffusionsbefunde. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1932) 735

Jonas Söderqvist, Die Spektren Mg IV und Al V im extremen Ultraviolett. (Eingegangen am 12. Mai 1932) 756

H. Verleger, Der Halleffekt in Wismuteinkristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1932) 760

H. J. Groenewold, Bemerkung zur Theorie der Röntgenabsorption in molekularen Gasen. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 766

H. Petersen, Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932) 768

L. S. Ornstein und **H. C. Burger**, Eine Eichmethode für eine Normallampe mit Linienspektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 9. Mai 1932) 777

L. S. Ornstein und **A. A. Kruithof**, Das Bestehen einer Boltzmannschen Verteilung für die Bandenniveaus bei durch Elektronenstoß angeregtem Wasserstoff. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1932) 780

Heinrich Kuhn, Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K_2, Na_2, Cs_2 und Verbreiterung von Absorptionslinien. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1932) 782

H. Magliano, Bemerkungen über die Absorption der Resonanzlinie 2537 im Quecksilberdampf. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1932) 793

Otto Beeck, Die Ionisation von Argon und Neon durch neutrale Argonstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1932) 799

K. Wieland, Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. I. HgJ_2. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1932) 801

C. Putilov, Zur Frage nach dem Gesetz der Wechselwirkung der Ionen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1932) 814

C. Putilov, Über ein Paradoxon betreffend das Gleichgewicht der Strahlungsenergie. (Eingegangen am 1. Mai 1932) 826

W. Elenbaas, Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1932) . . . 829

Ig. Tamm, Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. (Eingegangen am 13. Mai 1932) 849

Carl Leiss, Neue Form eines ultraviolettdurchlässigen Polarisationsprismas. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Mai 1932) 851

Berichtigung z. d. Arbeit v. V. Fock: Konfigurationsraum u. zweite Quantelung 852

Autorenregister 853

Die Gesetze des Kathodenfalls.

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

(Eingegangen am 5. April 1932.)

Der vollständige Ansatz für die Theorie des Kathodenfalls wird aufgestellt. Seine Lösung für den „normalen" Kathodenfall liefert wohl alle bisher empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Der Hauptteil der Untersuchung bildet eine Erweiterung einer Arbeit von Compton und Morse.

§ 1. Der Einleitungsvorgang eines elektrischen Durchschlages in Gasen ist bekannt[1]: Innerhalb einer statistischen Verzögerungszeit muß sich eine günstige Konstellation von Primärelektronen ergeben („Vorstromzeit") und durch eine oder mehrere anschließende Elektronenlawinen eine positive Raumladung geschaffen werden („Aufbauzeit"). Die Raumladung verursacht durch Feldverzerrung einen Kathodenfall und ermöglicht dadurch innerhalb der experimentell beobachteten kurzen Durchschlagszeiten[2] eine Nachlieferung von Elektronen durch den Stoß positiver Ionen. Bekannt ist ferner aus theoretischen Überlegungen wie aus Versuchen[3], daß normalerweise die Elektronenbefreiung durch Ionenstoß im Gasraum völlig zurücktritt hinter der Elektronenauslösung aus der Kathode. Nach Townsend[4] wird die Zündspannung der Gasstrecke d bei einer derartigen Oberflächenionisation festgelegt durch die Entladungsbedingung

$$\gamma\left(e^{\int_0^d \alpha\, dx} - 1\right) = 1; \tag{1}$$

die von *einem* aus der Kathode stammenden Primärelektron erzeugte Ionenlawine $e^{\int_0^d \alpha\, dx} - 1$ soll im ganzen wieder aus der Kathode *ein* Elektron

[1]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **9**, 42, 1930. Aus der Arbeit von Steenbeck stammen die in Klammer gesetzten praktischen Bezeichnungen. An experimentellen, neuen Bestätigungen unserer Vorstellungen sind unter anderen zu erwähnen: L. v. Hámos, Ann. d. Phys. **7**, 857, 1931; R. Strigel, Naturwissenschaften **20**, 205, 1932; F. Tank u. L. Ackermann, Helv. Phys. Acta **3**, 468, 1932.

[2]) W. Rogowski und Mitarbeiter, siehe z. B. Sommerfeld-Festschrift 1928, S. 188.

[3]) Siehe z. B. G. Holst u. E. Oosterhuis, Phil. Mag. **46**, 1117, 1923; M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **8**, 83, 1929.

[4]) J. S. Townsend, Handbuch d. Radiologie I.

auslösen. Diese Townsendsche Bedingung ist unter Annahme eines unverzerrten Feldes aufgestellt und experimentell bestätigt worden. Der hierin liegende Widerspruch gegen die eben postulierte Raumladungswirkung löst sich, wenn man der mathematischen Formulierung (1) eine neue physikalische Deutung gibt: Wenn die Ionenlawine im ungestörten Felde eine bestimmte Höhe $1/\gamma$ erreicht, leite sie durch Feldverzerrung den Durchschlag ein. Erst kurz unterhalb der Durchbruchsfeldstärke wächst eine Ionenlawine zu merkbarer Höhe, dann aber steigt sie mit der Feldstärke rasend an. Entsprechend läßt sich durch Feldstärkemessungen unter normalen Verhältnissen nicht unterscheiden, ob (1) der Entladungsbedingung für raumladungsfreie oder raumladungsbedingte Zündung entspricht[1]).

Der Townsendsche Ionisierungsfaktor α gibt an, wieviel Ionenpaare von einem Elektron durch direkten Stoß (primär) längs einer Wegstrecke von 1 cm in Feldrichtung erzeugt werden. Primitive gaskinetische Überlegungen führten Townsend zu folgender Formulierung[2]):

$$\alpha = p \cdot N \cdot e^{-\frac{p N V_0}{E(x)}}, \tag{2}$$

die weitgehend den experimentellen Zusammenhang zwischen der Feldstärke E und α darstellt. p bedeutet den Gasdruck, N und V_0 aus der Meßkurve entnommene Konstante des Gases; ursprünglich interpretierte Townsend $p \cdot N$ als Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße des Elektrons längs der Einheitswegstrecke in Feldrichtung, V_0 als kleinstmögliche Ionisierungsspannung. Gleichung (2) trifft nicht mehr das Richtige bei zu weitgehender Extrapolation nach hohen Feldstärken, wie sie kürzlich in einer Arbeit von Rogowski[3]) versucht wurde. Für hohe Spannungsabfälle pro freie Weglänge *sinkt* die Ausbeute in Analogie zum Verlauf der atomphysikalischen Ionisierungswahrscheinlichkeit, die je nach der Gasart etwa zwischen 100 und 300 Volt ihr Maximum überschreitet[4]).

Bedingung (1) liefert die Zündspannung einer Gasentladungsstrecke und leitet so den elektrischen Durchschlag ein. Als nächste Stufe entwickelt sich experimentell eine Glimmentladung, die bei Strombegrenzung durch einen geeigneten Vorschaltwiderstand stabil brennt mit einer charakteristischen Kathodenfallspannung V_k und Kathodenfalldicke d_k.

---

[1]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 131, 1930; W. Rogowski, ZS. f. Phys. **60**, 776, 1930.

[2]) J. S. Townsend, l. c. S. 256ff.

[3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 558, 1931.

[4]) K. T. Compton u. I. Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 127, 1930.

Daß normalerweise ein Kathodenfall entstehen muß, folgt aus dem schnellen Abwandern der Elektronenlawinen, die eine positive Raumladung hinterlassen (s. oben). Daß dieser Kathodenfall sich anfangs immer steiler aufrichten muß, folgt aus Gleichung (2), nach der die Ionisierungsausbeute mit wachsender Feldstärke zunimmt. Daß dieses Aufrichten aber nur bis zu einer optimalen Grenze möglich ist und sich hier der Kathodenfall stabilisiert, folgt endlich aus der Verknüpfung zwischen Falldicke d_k und Feldstärke durch die Spannung V_k:

$$V_k = -\int_0^{d_k} E(x)\, dx. \tag{3}$$

Die steigernde Wirkung verbesserter Ausbeute auf die Höhe der Ionenlawinen wird kompensiert durch den Rückgang der gaskinetischen Zusammenstoßzahlen.

Es ist demnach theoretisch vorauszusehen, daß ein Durchschlag mit einer stationären Glimmentladung abschließen kann. Aufgabe zur vollen Klärung der Situation ist es, den stationären Zustand aus den experimentell vorgegebenen Parametern vorauszuberechnen. Dies Problem ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten angefaßt und zu Teillösungen geführt worden[1]). Der Verfasser möchte in der folgenden Notiz zeigen, daß die Ansätze zusammen zur vollen Behandlung der Frage genügen und für den normalen Kathodenfall wohl alle bisher bekannten Gesetze liefern. Der einheitlichen Darstellung wegen ist zuerst im nächsten Paragraphen die physikalische Situation mathematisch formuliert, bevor auf die Beiträge der einzelnen Autoren eingegangen wird. Es sei aber schon vorweggenommen, daß der entscheidende physikalische Fortschritt durch eine Arbeit von Compton und Morse[2]) gegeben wurde und daß die von ihnen benutzte mathematische Behandlungsmethode, um eine notwendige Bestimmungsgleichung erweitert, zur Lösung führt.

§ 2. Die experimentellen Voraussetzungen sind: Gasart und Kathodenmaterial einer Gasentladungsstrecke seien vorgegeben, ebenso der Gasdruck p und — im allgemeinen Falle — die Kathodenfallspannung der Entladung V_k; berechnet werden sollen die sich automatisch einstellenden Größen der Entladungsstromdichte j und Dunkelraumsdicke d_k. Charakterisiert man die Gasart durch die Konstanten N und V_0 der Gleichung (3),

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927; R. Seeliger, Naturwissenschaften **16**, 665, 1928; M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 153, 1929; **72**, 505, 1931; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 679, 1930; **25**, 551, 1931.

[2]) K. T. Compton u. P. M. Morse, l. c.

das Kathodenmaterial durch eine Elektronenergiebigkeit γ, wie sie der Townsendschen Interpretation von (1) entspricht, so ist das Problem definiert durch die Feststellung:

Sechs physikalische Parameter sind vorhanden: V_k; j; d_k; p; (N, V_0); γ.

Vier davon sind im allgemeinen vorgegeben: V_k; p; (N, V_0); γ.

Zur Festlegung der beiden anderen Parameter und der Feldverteilung $E(x)$ stehen die folgenden vier Bestimmungsgleichungen zur Verfügung:

1. Die Definitionsgleichung (3) zwischen Feldstärke, Dunkelraumdicke und Spannung. 2. Die Poissonsche Gleichung, welche den Feldstärkengradienten mit der Dichte der positiven Raumladung ϱ^+ verknüpft:

$$\frac{dE}{dx} = E'(x) = -4\pi\varrho^+. \tag{4}$$

Die Raumladung ihrerseits ist durch die Dichte des positiven Ionenstromes j^+ und die mittlere Ionengeschwindigkeit $\bar{v}$ auszudrücken:

$$\varrho^+ = \frac{j^+}{\bar{v}}, \tag{4\alpha}$$

die Geschwindigkeit $\bar{v}$ nach Compton und Morse[1]) durch Feldstärke, Druck und Gasdaten:

$$\bar{v} = 0{,}96\left(2^{3/2}\cdot\frac{e}{m}\cdot\frac{L}{p}\cdot E(x)\right)^{1/2}, \tag{4\beta}$$

die Gesamtstromdichte endlich durch die Ionenstromdichte an der Kathode und die dort durch Ionenstoß ausgelösten Elektronen:

$$j = j^+_{x=0}(1+\gamma). \tag{4\gamma}$$

Auf eine dritte Gleichung hat Seeliger[2]) vor allem hingewiesen: 3. Die Entladung muß stationär sein, d. h. genau wie bei der Townsendschen Entladungsbedingung (1) muß die von einem Elektron geschaffene Ionenlawine wieder ein Elektron auslösen. Wir schreiben die Gleichung in der Form

$$\int_0^{d_k} \alpha\, dx = \ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right) \tag{5}$$

und berücksichtigen nach Compton und Morse[1]) in der Formel für den Ionisierungsfaktor, daß ein stoßendes Elektron nicht die Feldstärke des

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, l. c.
[2]) R. Seeliger, l. c.

Stoßpunktes, sondern im Mittel die einer halben Weglänge vorher verwertet:

$$\alpha = p \cdot N \, e^{-\frac{p \cdot N \cdot V_0}{E(x) - E'(x)/2\,p \cdot N}}. \tag{5\alpha}$$

4. Die vierte Gleichung endlich hat das physikalische Kriterium zu enthalten, mit dem man die äußere Dunkelraumgrenze festlegen will; natürlich kommt nur eine Definitionsgleichung zwischen elektrischen Größen in Frage. Im Anschluß an Compton und Morse sei diese Festsetzung dadurch getroffen, daß die Steigung der Ausbeutekurve (5), und dadurch indirekt die Feldstärke, auf ein bestimmtes Maß abgesunken sein soll:

$$\frac{d}{dx} \int_0^{x = d_k} \alpha \, dx = \frac{1}{10} p \cdot N. \tag{6}$$

§ 3. Durch die in § 2 formulierten Bedingungen ist der Feldverlauf im Dunkelraum noch nicht eindeutig festgelegt, weil die Lösung durch Integration von der Poissonschen Gleichung her erfolgen müßte. An diesem Punkte greift die Arbeit von Compton und Morse[1]) ein und gestaltet die Voraussetzungen eindeutig durch Aufstellung eines *Extremalprinzips*, das in allgemeinster Formulierung lautet: Von allen physikalisch möglichen Feldverteilungen ist diejenige realisiert, die sich mit dem kleinsten Energieverbrauch aufrechterhalten läßt.

Compton und Morse kommen nicht von der in § 2 gegebenen Systematik her auf ihr Prinzip, in der es als notwendiger Schlußstein wirkt, vielmehr von der Überlegung her, daß der normale Kathodenfall die kleinstmögliche Brennspannung besitzt, entsprechend also durch eine optimale Feldverteilung ausgezeichnet sein muß. Sie verwenden ihr Prinzip in der Aussage: Die Stoßionisation durch Elektronenstoß im Dunkelraum soll ein Maximum werden, also

$$\int_0^{d_k} \alpha \, dx = \text{Maximum} \tag{7}$$

bzw.

$$\delta \int_0^{d_k} \alpha \, dx = 0. \tag{7\alpha}$$

Diese Formulierung legt $E(x)$ durch eine Differentialgleichung 2. Grades fest [siehe unten (8)] und schafft damit zwei Integrationskonstanten [siehe unten (9)], so daß den vier Bestimmungsgleichungen des § 2 jetzt auch

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, l. c.

vier Unbekannte gegenüberstehen. Darüber hinaus liefert (7) aber noch eine neue Bedingungsgleichung [siehe unten (19)]; entsprechend ist das in § 2 definierte Problem überbestimmt, und nur noch drei Variable dürfen unabhängig vorgegeben werden. Das ist gerade die Situation für den normalen Kathodenfall: Die *kleinste* Brennspannung einer Glimmentladung ist schon durch Gasart und Kathodenmaterial allein festgelegt, also nicht mehr als unabhängige Variable verfügbar. — Im Verlauf ihrer Rechnung verwenden Compton und Morse die Gleichungen (4), (3) und (6), ihnen fehlt aber die Stationaritätsbedingung (5). Entsprechend müssen sie die Spannung des normalen Kathodenfalls V_n als gegeben voraussetzen; sie erhalten die richtige gesetzmäßige Abhängigkeit der Falldicke d_n und Stromdichte j_n vom Füllgas, aber der Einfluß des Kathodenmaterials entgeht ihnen.

Von Rogowski[1]) ist kürzlich eine Erweiterung des Prinzips (7) vorgeschlagen worden: Dasjenige Feld soll sich einstellen, in dem die *Gesamtionisation* durch Elektronen und positive Ionen ein energetisches Optimum durchläuft. Dieser Vorschlag bedeutet im Rahmen des allgemeinen Extremalprinzips, das Aufrechterhaltung des Feldes unter möglichst kleinem Energieverbrauch fordert, nichts Neues. Der in Frage stehende Energieverbrauch ist ja gerade durch die neue Ladungsträger schaffende Ausbeute der Elektronen- und Ionenstöße gegeben. Eine entsprechend allgemeine Formulierung von (7) bedeutet aber eine unnötige Komplikation: Der Ionenstoß im Gasraum spielt gegenüber der Elektronenbefreiung aus der Kathode keine Rolle. Diese Elektronenauslösung ist weitgehend bedingt durch Gasart, Ionisierungs- und Anregungsspannungen; die Aufprallenergie der Ionen ist in der Nachbarschaft des normalen Kathodenfalls noch praktisch für die Ausbeute belanglos. Entsprechend richtet sich mit hinreichender Genauigkeit, wie Gleichung (7) sagt, das energetische Optimum nach der Elektronenionisierung. Rogowskis Einwand gegen die Formulierung (7), daß sich nach ihr „der Kathodenfall als reine Gaseigenschaft erweist, während er in Wirklichkeit von Gas und Kathodenmaterial abhängt", ist unzutreffend. Der Einfluß des Kathodenmaterials auf den Kathodenfall kommt unabhängig von der Extremalbedingung in der Seeligerschen Bedingung (5) zur Geltung.

§ 4. Die Compton-Morsesche Maximumsbedingung (7) führt schon ohne Rechnung zu einem anschaulichen Verständnis für das unterschiedliche Verhalten des normalen und anomalen Kathodenfalles. Diese Folgerungen

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 571, 1931.

hat Steenbeck[1]) als erster gezogen und Rogowski[2]) hat sie erweitert; knapp formuliert lauten sie so: Beim normalen Kathodenfall ist nach (7) die kleinstmögliche Brennspannung realisiert, indem der Raumladungsaufbau und damit Stromdichte und Falldicke auf optimale Feldausnutzung abgestellt sind. Verkürzung der Dunkelraumlänge durch eine momentane Stromdichteschwankung führt bei festgehaltener Spannung V_n zu einer Verschlechterung der Ionisation und damit automatisch wieder zur Verlängerung. Dehnung des Dunkelraumes über die Normallänge verschlechtert ebenfalls die Ausbeute und müßte bei fehlender Korrektionsmöglichkeit zum Erlöschen führen. *Der normale Kathodenfall ist nur einseitig längsstabilisiert.* Der Ausgleichsvorgang bei Stromstärkeänderungen liegt, da die Stromdichte durch die Optimumsbedingung fixiert ist, in Änderung der Kathoden*bedeckung*. Dank der einseitigen Längsstabilisierung brennt die „normale" Glimmentladung *querstabilisiert* auch bei nur teilweise bedeckter Kathode, da jede in das schwächere Randfeld auslaufende Elektronenlawine absterben muß. Ganz anders beim anomalen Kathodenfall: Durch Spannungssteigerung ist eine größere Stromdichte und damit eine unter die optimale Länge verkürzte Dunkelraumdichte erzwungen worden. Dadurch ist der *anomale Kathodenfall zweiseitig längsstabilisiert, aber in der Querrichtung instabil*, denn jedes in das schwächere Randfeld geratende Elektron findet dort bessere Ionisationsbedingungen vor und treibt so die Entladung zu voller Bedeckung der Kathode.

Rogowski[2]) hat weiter den Parallelismus betont zwischen der Paschenschen Kurve der Durchbruchsspannungen und einer Kurve der stationären Brennspannungen einer Glimmentladung. Trägt man die Durchschlagsspannungen eines Gases als Funktion des Produktes Druck p × Schlagweite d auf, so erhält man bekanntlich eine Kurve, die mit abnehmendem $p \cdot d$ bis zu einer „Minimumspannung" sinkt, um dann wieder sehr steil anzusteigen. Die allgemein angenommene Deutung dafür ist: Bei großem $p \cdot d$ liegen kleine Spannungsabfälle auf der freien Weglänge, der Wirkungsgrad der Stoßionenisation ist schlecht, die Durchbruchsspannung entsprechend hoch. Bei kleinem $p \cdot d$ ist trotz guten Wirkungsgrades die Anzahl der gaskinetischen Zusammenstöße sehr klein und entsprechend wieder eine hohe Durchschlagsspannung erforderlich. Bei der Minimumspannung ist gerade eine optimale Feldausnutzung erreicht. Ganz analog hierzu kann man die Kathodenfallspannungen als Ordinate auftragen gegen die mittlere Feldstärke im Dunkelraum oder das Pro-

[1]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929.
[2]) W. Rogowski, l. c.

dukt $p \cdot d_k$ und erhält Kurven mit der normalen Kathodenfallspannung V_n als Minimum. Das und die enge Beziehung zwischen „Minimumspannung und V_n" ist an sich wohlbekannt[1]), aber es wird in Rogowskis graphischer Darstellung unter Benutzung der Bedingung (5) besonders anschaulich. Der anomale Kathodenfall entspricht dabei üblicherweise dem Durchschlagsgebiet mit über die Minimumspannung hinaus verengter Funkenstrecke, dem „Nahdurchschlag", während der „Weitdurchschlag" folgender labilen Situation angehört: Der anomale Kathodenfall sei zwangsweise in die Länge gezogen. Mit wachsender Verlängerung würde zuerst die Ionisationsausbeute besser werden, ein Maximum überschreiten und bei einer bestimmten Länge wieder die Bedingung (5) erfüllen. Dieser zweite Brennzustand wäre also stationär möglich, aber überhaupt nicht längsstabilisiert. Entsprechend muß die Entladung, einmal eingeleitet, sofort in den Nahzustand umschlagen, falls man nicht durch sehr hohe Vorschaltwiderstände die Raumladungsbildung überhaupt verhindert. Natürlich liegt die „Minimumzündspannung" über der des normalen Kathodenfalls, weil erst durch die beim Durchschlag sich entwickelnde Feldverzerrung die optimalen Brennverhältnisse geschaffen werden.

§ 5. Im folgenden sollen die quantitativen Zusammenhänge zuerst für den allgemeinen Fall des § 2 durchgerechnet werden. Das dort noch fehlende Kriterium für den Feldverlauf läßt sich gewinnen, indem man aus der Compton-Morseschen Maximumsbedingung (7) nur die Festlegung des *Kurventypus* übernimmt. Die Behandlung des Variationsproblems

$$\int_0^{d_k} \alpha \, dx = \int_0^{d_k} f(E, E') \, dx$$

führt man also nur bis zum ersten Schritt, bis zur Aufstellung der *Eulerschen Differentialgleichung*

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial f}{\partial E'}\right) = \frac{\partial f}{\partial E} \tag{8}$$

durch und postuliert, daß die tatsächlich realisierte Feldverteilung dem durch (8) festgelegten *Kurventyp der Extremalen* angehört.

Gleichung (3) bis (6) mit (8) zusammen liefern die folgende allgemeine Berechnung des Kathodenfalls. Im anschließenden Paragraphen ist mittels (7) der Übergang zum normalen Kathodenfall vollzogen und eine Diskussion der dann sehr anschaulichen Resultate gegeben. Die Compton-Morsesche Rechnungsweise ist weitgehend zugrunde gelegt.

---

[1]) Siehe z. B. W. Dällenbach, Phys. ZS. **26**, 483, 1925.

Differentialgleichung (8) hat die partikuläre Lösung

$$E = k \cdot p \cdot N \cdot V_L \cdot e^{-k p N x} \tag{9}$$

mit den Integrationskonstanten V_L und k. Aus (3) folgt als erste Bestimmungsgleichung

$$V_L (1 - e^{-k p N d}) = V_k, \tag{10}$$

aus (5) und (5α) als zweite:

$$p \cdot N \cdot \int_0^{d_k} e^{-\frac{V_0 \cdot e^{k p N x}}{V_L \cdot k (1 + k/2)}} dx = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right). \tag{11}$$

Führt man die Abkürzungen ein:

$$A = \frac{V_0}{V_L \, k (1 + k/2)}, \qquad z = k p \cdot N x,$$

so lautet die Lösung von (11) durch Reihenentwicklung:

$$p \cdot N \int_0^{d_k} e^{-A \cdot e^z} dx = \frac{1}{k} \left[z_d - R(A \cdot e^{z_d}) + R(A)\right] = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right). \tag{12}$$

$R(y)$ dient als Abkürzung für $R(y) = y - \frac{y^2}{2^2} + \frac{y^3}{2 \cdot 3^2} - \frac{y^4}{2 \cdot 3 \cdot 4^2} + \cdots$

Aus der Definitionsgleichung (6) folgt:

$$\frac{d}{dz} p N \int_0^{x = d_k} e^{-A \cdot e^z} dx = \frac{1}{10 k}, \tag{13}$$

also

$$e^{-A \cdot e^{z_d}} = \frac{1}{10} \quad \text{bzw.} \quad z_d = \ln\left(\frac{2,3}{A}\right). \tag{14}$$

Danach beträgt $R(A \cdot e^{z_d})$ etwa 1,44; die Reihe $R(A)$ kann mit genügender Genauigkeit, wie die späteren Werte zeigen, hinter dem zweiten Glied abgebrochen werden. Also tritt an Stelle von (12)

$$\frac{1}{k}\left[z_d + A - \frac{A^2}{4} - 1{,}44\right] = \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right). \tag{15}$$

Nach (14) gilt

$$A = 2,3 \cdot e^{-k p N d}, \tag{16}$$

und (10) läßt sich mittels A umformen in

$$\frac{V_k}{V_0} = \frac{1 - e^{-k p N d}}{A \, k (1 + k/2)}. \tag{17}$$

(15 bis (17)) sind die drei Bestimmungsgleichungen für die drei abhängigen Größen A, k und d des allgemeinen Kathodenfalles. Für die Stromdichte kommt mittels (4), (9) und (10) die Beziehung hinzu:

$$j = \frac{k^2 p^2 N^2 \cdot V_k}{(1 - e^{-k p N d})} \cdot \frac{\bar{v}_{x=0}}{4\pi} \cdot (1 + \gamma). \tag{18}$$

Die Ausdrücke werden sofort sehr einfach, wenn man zum normalen Kathodenfall übergeht.

§ 6. Der normale Kathodenfall. Hier tritt dank (7) eine neue Bedingungsgleichung hinzu

$$\frac{d}{dk}\left(p \cdot N \int_0^{d_k} e^{-A \cdot e^z} dx\right) = 0, \tag{19}$$

aus der sich nach Compton und Morse[1]) eine Gleichung für A entwickelt:

$$z_d - e^{-A} - (z_d - 1)\, e^{-A \cdot e^z d} = R(A \cdot e^{z_d}) - R(A) \tag{20}$$

mit der Lösung

$$\underline{A = 0{,}40.}$$

Sofort folgt aus (16) für k:

$$k = \frac{1{,}75}{p \cdot N \cdot d}, \tag{21}$$

aus (15) mit (21) für d_n:

$$\underline{d_n = \frac{2{,}61}{p \cdot N} \cdot \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right).} \tag{22}$$

(22) in (21) eingesetzt ergibt für k

$$k = \frac{0{,}67}{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)}, \tag{23}$$

für V_n folgt damit aus (17)

$$\underline{V_n = 3{,}1\, V_0 \cdot \ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)\left\{\frac{1}{1 + \frac{0{,}33}{\ln\left(\frac{1}{\gamma} + 1\right)}}\right\}.} \tag{24}$$

Aus (22) und (24) liest man sofort die *Gesetze* ab:

1. Die Spannung des normalen Kathodenfalles hängt nur von Gasart und Kathodenmaterial ab.

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, l. c.

2. Die Dicke des normalen Kathodenfalles ändert sich umgekehrt proportional zum Gasdruck und hängt im übrigen nur von Gasart und Kathodenmaterial ab.

3. In erster Näherung ist das Verhältnis

$$\frac{V_n}{d_n} = 1{,}23 \cdot V_0 \cdot p \cdot N, \tag{25}$$

also die „mittlere" Feldstärke im Fallraum, eine reine Gaseigenschaft. Dies Gesetz ist von Steenbeck[1]) vermutet und durch eine Tabelle bestätigt worden; (25) liefert nicht nur die Begründung, sondern auch den richtigen Gang mit dem Gascharakter.

4. Berechnet man aus (5), (9) und (21) das Verhältnis E/α, also den mittleren Energieverbrauch pro Ionenpaar, und sucht die Feldstärke auf, für die E/α ein Minimum durchläuft, so erhält man für diese Feldstärke, die Stoletow-Konstante genannt wird:

$$E_{St} = 0{,}85 \cdot \frac{V_n}{d_n}. \tag{26}$$

Steenbeck hat rein empirisch festgestellt[1]), daß das Verhältnis $\frac{V_n/d_n}{E_{St}}$ unabhängig vom Gascharakter etwa 2 ist. Die Gleichungen (25) und (26) begründen diese Gesetzmäßigkeit physikalisch. Daß sie den Faktor 1,2 liefert, dürfte in erster Linie an der andersartigen Definition (6) der Dunkelraumdicke liegen.

5. Güntherschulze[2]) fand empirisch, daß sowohl der normale Kathodenfall V_n wie auch das Produkt von Dunkelraumlänge d_n und dem Gasdruck p proportional der Austrittsarbeit φ der Elektronen aus der Kathode sei. Nach (22) und (24) würde das bedingen, da $1/\gamma \gg 1$

$$\ln\left(\frac{1}{\gamma}\right) = K \cdot \varphi \tag{27}$$

oder

$$\gamma = e^{-K \cdot \varphi}, \tag{28}$$

eine Gleichung, die gerade empirisch von Zuber[3]) für seine Funkenpotentialmessungen aufgestellt wurde.

6. Der Gang der V_n-Werte für dieselbe Kathode in verschiedenen Gasen sollte, solange die Kathodenoberfläche durch das Gas nicht verändert wird, durch die Townsendschen V_0-Werte gegeben sein. Tabelle 1 stellt den von Steenbeck[1]) angegebenen V_n-Werten für Al-Kathoden die

[1]) M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **72**, 507, 1931.
[2]) A. Güntherschulze, ebenda **33**, 810, 1925.
[3]) K. Zuber, Ann. d. Phys. **12**, 686, 1932.

Townsendschen V_0-Werte[1]) gegenüber und zeigt, daß die Beziehung erfüllt ist. Weiter gibt Tabelle 1 die Größen $\ln(1/\gamma + 1)$ und $1/\gamma + 1$, berechnet aus (24) mit V_n und V_0, dazu die N-Werte von Townsend[1]), und aus ihnen nach (22) berechnet $p \cdot d_n$. Die letzte Spalte stellt die experimentellen $p \cdot d_n$-Werte nach Steenbeck dagegen. Die Übereinstimmung ist als befriedigend zu bezeichnen, wenn man die ganz verschiedene Herkunft der Daten bedenkt und vor allen Dingen berücksichtigt, daß die Dunkelraumlänge experimentell durch den Glimmsaum begrenzt wurde, während dem elektrischen Kriterium (6) ein größerer Dunkelraum entspricht.

Tabelle 1.

Gas	V_n	V_0	$\ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right)$	$\frac{1}{\gamma}+1$	N	$(p\,d_n)_{\text{theor.}}$	$(p\,d_n)_{\text{exp.}}$
H_2 . . .	171	26	2,12	8,5	5	1,10	0,72
N_2 . . .	179	27,6	2,1	8,5	12,4	0,44	0,31
Ar . . .	100	17,3	1,87	6,5	13,6	0,36	0,29

Interessant sind die großen Ausbeutewerte γ; nach der Tabelle würde ein H_2- bzw. N_2-Ion 13%, ein Ar-Ion sogar 18% Elektronen auslösen. Daß der Argonwert besonders groß ist, scheint vernünftig, weil in den γ-Werten der Einfluß metastabiler Atome mit enthalten ist. Ebenso scheint die Größe den experimentellen Befunden neuer Arbeiten zu entsprechen[2]).

Für die *Stromdichte* folgt aus (18) mit (9) und (23):

$$j_n = 7{,}2 \cdot 10^{-5} \left(\frac{L}{M}\right)^{1/2} N^{5/2}\, p^2\, V_n^{3/2} \frac{(1+\gamma)}{\left[\ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right)\right]^{5/2}} \text{ mA/cm}^2. \tag{29}$$

M bedeutet das Molekulargewicht des Gases, L die freie Weglänge eines Gasmoleküls in Zentimeter bei 1 mm Druck, V_n ist wie immer in Volt zu rechnen, p in Millimeter Gasdruck.

Führt man V_n aus (24) in (29) ein, so folgt als Endformel:

$$\frac{j_n}{p^2} = 3{,}95 \cdot 10^{-4} \left(\frac{L}{M}\right)^{1/2} N^{5/2} \cdot V_0^{3/2} \cdot \frac{(1+\gamma)}{\ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right)} \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2\,\text{mm}^2}. \tag{30}$$

Tabelle 2 stellt die nach (30) für vier Gase und Pt-Kathode berechneten Werte den experimentellen Resultaten von Güntherschulze[3]) gegenüber

[1]) J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie, S. 259.

[2]) Siehe z. B. W. Uyterhoeven u. M. E. Harrington, Phys. Rev. **36**, 709, 1930.

[3]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.

in der von Compton und Morse[1]) korrigierten Form. Die γ-Werte sind aus den V_n- und V_0-Werten nach (24) bestimmt, die Größen N und V_0 wieder aus Townsend[2]) entnommen. Die Übereinstimmung für H_2, N_2 und Ar ist offenbar, wenn man die verschiedene Herkunft der Daten und die relativ grobe Abschätzung (4β) für $\bar{v}$ in Betracht zieht, gut; für He ist sie schlecht, was bei der großen Empfindlichkeit des He gegen Verunreinigungen zu erwarten war. Auch stimmt Formel (5α) für He an sich nicht mehr genau[1]).

Tabelle 2.

Gas	V_n	V_0	$\ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right)$	γ %	N	$\left(\frac{j_n}{p^2}\right)^{1/2}_{\text{theor.}}$	$\left(\frac{j_n}{p^2}\right)^{1/2}_{\text{exp.}}$
H_2 . . .	300	26	3,72	2,5	5,0	0,23	$<0{,}28$
N_2 . . .	232	27,6	2,71	7,1	12,4	0,40	$<0{,}50$
Ar . . .	162	17,3	3,05	5,0	13,6	0,27	$<0{,}30$
He . . .	165	12,3	4,32	1,35	2,8	0,018	$<0{,}085$

Durch die Erweiterung der Compton-Morseschen Theorie mittels der Seeligerschen Stationaritätsbedingung scheint also die richtige Lösung geliefert.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität, 3. April 1932.

[1]) K. T. Compton u. P. M. Morse, l. c.
[2]) J. S. Townsend, l. c.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium Einstein-Institut, Potsdam.)

Über den Isotopenverschiebungseffekt bei Hg, Tl und Pb.

Von **H. Schüler** in Potsdam
und **E. G. Jones**[1]) in Nottingham (England), zurzeit in Potsdam

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1932.)

Es wird die Erscheinung des Isotopenverschiebungseffektes an dem bisher vorliegenden Material diskutiert, dabei zeigt sich, daß Isotopenverschiebungen sowohl bei den leichtesten wie bei den schwersten Elementen vorhanden sind, daß dagegen bei den Elementen in der Mitte des periodischen Systems die Verschiebungen so klein sind, daß bisher nichts davon beobachtet ist. Es wird weiter der Richtungssinn des Verschiebungseffektes beim Hg II festgelegt und gezeigt, daß er der gleiche ist wie beim Hg I, d. h. die Terme der schwersten Isotope Hg_{204} liegen oben. In einer Tabelle sind die relativen Lagen der Isotopenterme von Hg_{198} bis Pb_{208} zusammengestellt.

Die Erscheinung eines Isotopenverschiebungseffektes von Atomlinien ist bisher bei etwa acht Elementen beobachtet worden. Ganz allgemein läßt sich folgendes darüber sagen: Während sich am Anfang des periodischen Systems bei H[2]), Li[3]), Ne[4]), Cl[5]) und K[6]) eine Isotopenverschiebung bei den gewöhnlichen (d. h. nicht komplexen) Termen nachweisen läßt, ist bei Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Cd, In, Ba und Re, die auch auf Hyperfeinstrukturen untersucht worden sind, nichts von einem solchen Effekt gefunden worden. Dagegen zeigt sich am Ende des periodischen Systems bei Hg[7]), Tl[8]) und Pb[9]) ein großer Isotopenverschiebungseffekt. Es liegt, ganz formal, bei den magnetischen Hyperfeinstrukturaufspaltungen

---

[1]) London University Travelling Student.

[2]) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **39**, 164, 1932.

[3]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927; H. Schüler u. K. Wurm, Naturwissenschaften **15**, 971, 1927.

[4]) G. Hansen, Naturwissenschaften **15**, 163, 1927.

[5]) S. Tolansky, ZS. f. Phys. **73**, 470, 1931.

[6]) Nach bisher noch nicht veröffentlichten Beobachtungen der Verfasser an den K I-Resonanzlinien (λ 7665, 7699) liegt die schwache K_{41}-Isotope nach Violett gegen K_{39}, und zwar erscheint sie auf stark belichteten Platten als unsymmetrische Verbreiterung auf den violetten Flügeln der K_{39}-Linien. Aus den Aufnahmen ergibt sich, daß die Frequenzdifferenz höchstens $75 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$ sein kann, wahrscheinlich aber kleiner ist.

[7]) H. Schüler u. J. E. Keyston, Naturwissenschaften **19**, 676, 1931.

[8]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ebenda S. 320, 1931.

[9]) H. Kopfermann, ebenda S. 400, 675, 1931.

eine ähnliche Erscheinung vor. Wie bereits früher berichtet[1]), ist in der Alkalireihe ein Aufspaltungsminimum bei K vorhanden, das auch bei den Beobachtungen[2]) an Cl, P und Al zum Ausdruck kommt. Während man das Phänomen der magnetischen Aufspaltungen als eine einheitliche Erscheinung im ganzen periodischen System auffassen muß, bleibt die Frage noch offen, ob nicht die Isotopenverschiebungen bei Hg, Tl und Pb anders gedeutet werden müssen als die bei den leichten Elementen, bei denen die Abhängigkeit der Rydbergkonstanten von der Masse des Atomkerns vielleicht eine wesentliche Rolle spielt[3]). Wie bereits betont[4]), kommt für die Deutung des Verschiebungseffektes von Hg, Tl und Pb die Annahme einer elektrischen Wirkung der Atomkernfelder in Frage.

Aus dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial lassen sich einige charakteristische Eigenschaften dieses Verschiebungseffektes ablesen: Die den geraden Isotopen zugeordneten Komponenten liegen in etwa äquidistanten Abständen in der Reihenfolge der Atomgewichte. Die Schwerpunkte der Aufspaltungsbilder der ungeraden Isotopen fügen sich in die Reihenfolge der geraden Isotopen ein und haben die Tendenz, näher an die kleinere gerade Isotope heranzurücken. Besonders große Verschiebungen treten bei komplexen Termen auf.

Für die Kenntnis des bei den schweren Elementen beobachteten Isotopenverschiebungseffektes ist es nötig, nicht bloß die Verschiebung der Linien anzugeben, sondern auch die relative Lage der einzelnen Isotopenterme. Wenn eine Linie keine Verschiebung zeigt, besitzen Anfangs- und Endterm entweder keine oder genau gleiche Verschiebung. Zeigen nun aber mehrere durch das Termschema miteinander verknüpfte Linien keine Verschiebung, so ist es wahrscheinlicher, daß die verschiedenen dabei in Frage kommenden Terme alle keine, als daß sie alle genau die gleiche Verschiebung haben. Unter dieser Voraussetzung ist es möglich, die relativen Isotopenverschiebungen der Terme festzustellen.

Bis jetzt hat sich immer gezeigt, daß innerhalb eines Spektrums der Sinn der Isotopenverschiebungen (d. h. die Feststellung, ob der Term der schwersten Isotope oben oder unten liegt) ungeändert bleibt. Dagegen konnten J. E. Keyston und einer der Verfasser (l. c.) schon beim Tl, dem ersten Element, für das die Isotopenverschiebungen der Terme bestimmt wurden, zeigen, daß beim ersten Funkenspektrum die Isotopenterme um-

---

[1]) H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.
[2]) S. Tolansky, ebenda **74**, 336, 1932.
[3]) Vgl. D. S. Hughes u. C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 694, 1930.
[4]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **70**, 1, 1931.

gekehrt liegen wie beim Bogenspektrum. Inzwischen hat man den Sinn der Isotopenverschiebungen auch bei Hg I[1]), Pb I[2]) und Pb II[3]) festgestellt. Es ergab sich, daß bei Pb I und Pb II die Verschiebungen gleichsinnig sind, so daß es nun wichtig erscheint, auch das Verhalten von Hg II festzustellen.

Es ist gelungen, aus den Beobachtungen an den Linien λ 7945, 6150, 3984, 2847 und 2815 den Sinn der Verschiebung der Isotopenterme von Hg II eindeutig festzustellen und zwar liegen, wie beim Hg I die Terme der schwersten Isotope Hg_{204} oben. In Fig. 1 sind die Resultate im Paschenschen Termschema[4]) [mit der Bezeichnungsweise McLennans[5])] dargestellt. Von den drei Linien, die den $7\,s\,^2S_{1/2}$-Term gemeinsam haben, zeigen zwei (λ 7945 und 2847) keine Isotopenverschiebung, so daß man annehmen darf, daß die Terme $7\,s\,^2S_{1/2}$, $6\,p\,^2P_{3/2}$ und $19^0_{1/2}$ auch keine Verschiebung besitzen. Dagegen zeigt λ 6150 eine Verschiebung von etwa $28 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} zwischen zwei geraden Isotopen, und zwar liegt Hg_{204} nach Violett. Weil der Endterm $7\,s\,^2S_{1/2}$ keine Verschiebung hat, muß der Anfangsterm $24^0_{3/2}$ dafür verantwortlich sein[6]); daraus folgt dann, daß die schwerste Isotope oben liegt. Diese Termanordnung bestätigt sich weiter bei λ 3984 und 2815. λ 3984 besitzt eine sehr große Verschiebung[7]) (etwa $515 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} zwischen den beiden geraden Isotopen Hg_{200} und Hg_{202}, Hg_{204} nach Rot). Da $6\,p\,^2P_{3/2}$ nach λ 2847 keine Verschiebung zeigt, so

---

[1]) H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

[2]) H. Schüler u. E. G. Jones, ebenda **75**, 563, 1932.

[3]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **75**, 363, 1932.

[4]) F. Paschen, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. 1928, S. 536.

[5]) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 41, 1931.

[6]) Nach Paschen sollen die Terme $19^0_{1/2}$ und $24^0_{3/2}$ zusammengehörige P-Terme sein. Im Hinblick darauf, daß bei Tl I (λ 5351 und 3776) und Pb II (λ 5609 und 6660) die zusammengehörigen P-Terme immer die gleichen Isotopenverschiebungen aufweisen, ist die hier gefundene Differenzierung sehr bemerkenswert, wenn nicht, wie McLennan vermutet hat, $24^0_{3/2}$ ein komplexer Term ist.

[7]) Murakawa hat in den Sci. Papers, Tokyo, Nr. 394, 1932, S. 306 eine Photographie von λ 3984 wiedergegeben, aus der hervorgeht, daß seine Komponente + 920 die gleiche Intensität besitzt wie — 530, während unsere Etalonaufnahmen die Komponente + 920 wesentlich stärker zeigen, und zwar etwa von der gleichen Intensität wie die Komponente + 510. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Murakawa die Intensitäten verfälscht sind, was auf die Verwendung des Echelongitters zurückzuführen sein dürfte. Diese Feststellung ist deswegen nicht unwichtig, weil man aus der Abbildung Murakawas sonst den Eindruck gewinnt, als lägen die vier geraden Isotopen ungestört nebeneinander. Vielmehr ist es sicher, daß Teilkomponenten der ungeraden Isotopen das richtige Intensitätsbild der geraden Isotopen verschleiern.

ist die Verschiebung von 500 Einheiten dem $5d^9 6s^2\,{}^2D_{5/2}$ zuzuordnen, was sehr plausibel ist, weil ja bisher immer die großen Verschiebungen bei den komplexen Termen gefunden wurden. λ 2815, die eine Kombination zwischen diesem komplexen ${}^2D_{5/2}$-Term und dem Grundterm $6s\,{}^2S_{1/2}$ ist, läßt sich schwer beobachten und über die Größe der Verschiebung nichts Sicheres aussagen, es liegt aber hier, wie zu erwarten, Hg_{204} nach Violett. Was den $6p\,{}^2P_{3/2}$-Term betrifft, sei noch bemerkt, daß man nach dem uns in der Gegend von λ 2800 zur Verfügung stehenden Auflösungsvermögen dort noch eine Verschiebung von etwa $50 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ für möglich halten muß, wodurch die Verschiebung des $5d^9 6s^2\,{}^2D_{5/2}$-Terms noch etwas modifiziert werden könnte. Auf jeden Fall ist aber der Sinn des Isotopenverschiebungseffektes sichergestellt.

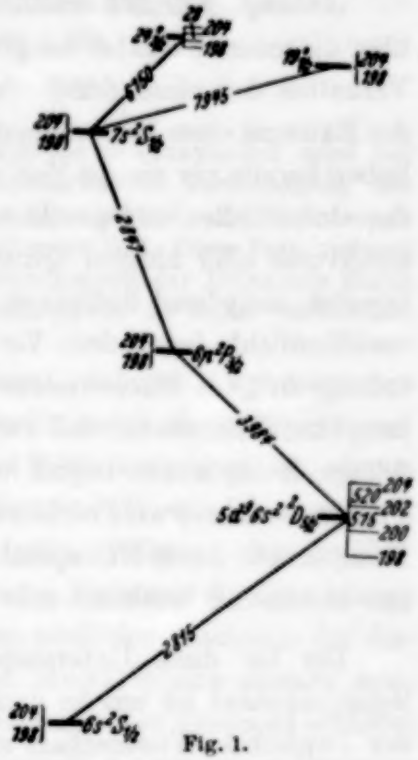


Fig. 1.

Um nun den an den Elementen Hg, Tl und Pb festgestellten Richtungssinn der Isotopenverschiebung der Terme besser überblicken zu können, sind in Tabelle 1 die bisher vorliegenden Resultate zusammengestellt. Das Erscheinungsbild bezieht sich auf die geschlossene Isotopengruppe 198 bis 208. Unabhängig von der äußeren Elektronenkonfiguration haben Hg I

Tabelle 1.

Hg-II	Hg-I	Tl-II	Tl-I	Pb-II	Pb-I
Dubletts	Tripletts Singuletts	Tripletts Singuletts	Dubletts	Dubletts	Tripletts Singuletts
204 ↑ 198	204 ↑ 198	205 ↑ 203	203 ↓ 205	204 ↓ 206	204 ↓ 202

und Hg II einerseits und Pb I und Pb II andererseits innerhalb ihrer Isotopenkomplexe den gleichen Richtungssinn der Termverschiebung, der sich aber beim Übergang vom Hg zum Pb umdreht. Das dazwischen liegende Tl

schließt sich je nach seiner Elektronenkonfiguration als Tl II (mit Tripletts und Singuletts) dem Hg I, und als Tl I (mit Dubletts) dem Pb II an. An dem Punkt, wo der Richtungssinn umschlägt, liegt das Isobarenpaar Pb_{204} und Hg_{204}.

Anhang. Kürzlich erschien eine Veröffentlichung von L. A. Sommer[1]) über die innere Struktur der grünen Quecksilberlinie, λ 5461, deren anomales Verhalten den einen der Verfasser[2]) früher veranlaßt hat, die Vermutung der Existenz eines Kernmomentes bei Hg_{198} auszusprechen. Die Verfasser[3]) haben bereits vor einiger Zeit dieses anomale Intensitätsbild, das gegenüber der einheitlichen und geschlossenen Erklärungsmöglichkeit der Hyperfeinstrukturen aller übrigen Quecksilberlinien bisher die einzige Schwierigkeit bereitet, eingehend diskutiert. Aufnahmen derart, wie sie Sommer jetzt veröffentlicht, lagen dem Verfasser[2]) bereits bei der Abfassung der Mitteilung an „Die Naturwissenschaften" in gleichem Umfang vor. Die Behauptung Sommers, daß zwischen den Komponenten III und IV keine 5%ige Komponente liegen kann, ist nach der von ihm reproduzierten Photometerkurve wohl nicht zulässig, zumal da die Lage der zu erwartenden Komponente durch Extrapolation mit Hilfe der Landéschen Intervallregel nur annähernd bestimmt sein kann.

Der für diese Untersuchungen benutzte Zeisssche Prismenvorzerlegungsapparat ist uns in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

---

[1]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **75**, 134, 1932.
[2]) H. Schüler, Naturwissenschaften **19**, 950, 1931.
[3]) H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.

Anisotrope Flüssigkeiten („flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. II.

Von **W. Kast** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 2. April 1932.)

Für eine Reihe verschieden behandelter Präparate p-Azoxyanisol wird bei konstanter Temperatur und elektrischer Feldstärke die Verschiebung der kritischen Frequenz untersucht, bei der das Röntgenbild der anisotropen Schmelze keinerlei Orientierung ihrer Teilchen erkennen läßt. Diese Verschiebung wird in Zusammenhang gebracht mit der Verunreinigung der Präparate durch Azoanisol. Ein Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit ist nicht vorhanden.

In einer früheren Arbeit[1]) konnte ich zeigen, daß das Debyediagramm der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols, wenn sie senkrecht zur Durchstrahlungsrichtung einem elektrischen Felde ausgesetzt ist, ebenso eine Orientierung der Elementarteilchen erkennen läßt, wie ich es zuvor[2]) in einem magnetischen Felde nachgewiesen hatte. Während aber die Einstellung der Teilchen mit ihrer ausgezeichneten Richtung (Längsrichtung) in die Richtung der magnetischen Kraftlinien nach dem Nachweis der diamagnetischen Anisotropie durch Foex und Royer[3]) eine apolare sein, also auch in magnetischen Wechselfeldern beliebig hoher Frequenz erhalten bleiben muß, zeigt sich im elektrischen Wechselfeld je nach seiner Frequenz eine verschiedene Einstellung. Im konstanten elektrischen Feld und im Wechselfeld bis zu etwa 10^5 Schwingungen pro Sekunde stellen sich die Teilchen parallel, bei noch höheren Frequenzen dagegen quer zu den elektrischen Kraftlinien, so daß die erste Einstellung als polare einem zur Längsrichtung der Teilchen parallelen permanenten elektrischen Dipolmoment zugeschrieben werden muß, während die zweite entsprechend der früher[4]) nachgewiesenen dielektrischen Anisotropie als apolare Orientierung, nämlich Einstellung der Richtung der größten Polarisierbarkeit in die Feldrichtung gedeutet werden kann. Das bedeutet also, daß hier die Richtungen der größten Polarisierbarkeit (des induzierten Dipolmomentes) und des permanenten Dipolmomentes senkrecht aufeinander stehen, wie bei den Molekülen mit negativer Kerrkonstanten. Der Übergang von der einen Ein-

[1]) W. Kast, ZS. f. Phys. **71**, 39, 1931 (I).
[2]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **83**, 418, 1927.
[3]) G. Foex u. L. Royer, C. R. **180**, 1912, 1925.
[4]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **73**, 174, 1924.

stellung zur anderen drückt sich im Röntgenbild so aus, daß [bei konstanter Temperatur (124° C) und konstanter Feldstärke (650 Volt/cm)] das parallele Faserdiagramm sich bei der Frequenz $n = 100000$ zu verschlechtern beginnt und über ein Diagramm, das keinerlei Orientierung mehr erkennen läßt (kritische Frequenz $n = 300000$), in ein queres Faserdiagramm übergeht. Die kritische Frequenz verschiebt sich dabei mit der Temperatur, und zwar so, daß sie mit steigender Temperatur entsprechend der Abnahme der Viskosität der Schmelze (und vielleicht auch der Abnahme der Größe ihrer Teilchen) nach oben rückt.

Es zeigt sich nun weiter, daß diese Frequenz bei verschiedenen Präparaten p-Azoxyanisol nicht genau übereinstimmt und auch bei ein und demselben Präparat nach längerem oder häufiger wiederholtem Aufschmelzen sich allmählich, und zwar stets zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Zur Klärung dieser Erscheinung muß also nach einer chemischen Veränderung oder Beimischung des Azoxyanisols gesucht werden, die entweder durch Zersetzung auftreten oder je nach der präparativen Darstellung und Nachbehandlung in verschiedenem Maße vorhanden sein kann und die Viskosität der Schmelze erhöht. Nun ist p-Azoxyanisol wegen seiner leichten Reduzierbarkeit stets mehr oder weniger mit p-Azoanisol verunreinigt. Azoxyanisol selbst sieht im feingepulverten Zustand zitronengelb aus, mit einer deutlichen Neigung zum Grün, während Azoanisol eine rote Farbe besitzt und in sehr kleinen Mengen beigemischt bereits dem Azoxyanisol den orangegelben Ton gibt, den jedes Azoxyanisolpräparat ohne Nachbehandlung zeigt. Zur Entfernung des Azoanisols löst man nach Schenck[1]) Azoxyanisol in einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure — in Salzsäure ist nur das Azoanisol löslich —, läßt wieder auskristallisieren und wäscht mit Salzsäure nach, bis diese farblos abfließt. Da nun Azoanisol keine anisotrope Schmelze aufweist, also auch nicht die dieser eigentümliche Anomalie der Viskosität besitzt, scheint es durchaus geeignet, je nach dem Maße, in dem es beigemischt ist, die Viskosität der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols zu erhöhen.

Zur Nachprüfung dieser Ansicht standen vier Präparate zur Verfügung, von denen jemals in verschiedenen Proben bei einer Temperatur von 124° C und einem elektrischen Wechselfeld der Frequenz $n = 100000$ und der Feldstärke $E = 650$ Volt/cm Röntgendiagramme aufgenommen wurden. Die Wechselspannung wurde dabei von einem Röhrensender mit 440 Volt Anodenspannung geliefert, zu dessen Schwingkreiskondensator

[1]) R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten. Leipzig 1905. S. 11.

die Platinelektroden des durchstrahlten Gefäßes und ein Braunsches Elektrometer parallel geschaltet waren.

Präparat I wurde mir durch die Freundlichkeit von Herrn Privatdozent Dr. R. Signer im hiesigen Chemischen Laboratorium als Übungspräparat hergestellt. Es zeigte offenbar infolge unvollständiger Oxydation eine stark rötlich gelbe Färbung und war in geschmolzenem Zustand auffallend dickflüssig. Das Röntgenbild ergab eine nicht sehr ausgeprägte, aber doch deutliche Querstellung der Teilchen zum elektrischen Feld.

Präparat II wurde aus I durch Nachbehandlung mit Eisessig und Salzsäure gewonnen und danach zur besseren Entfernung der letzteren noch zweimal mit reinem Methylalkohol umkristallisiert. Im Röntgenbild zeigte sich jetzt keinerlei Orientierung. Die kritische Frequenz, die vorher unterhalb der Frequenz 10^5 lag, war also durch die Nachbehandlung gerade auf diesen Wert erhöht worden. Aufnahmen mit anderen Frequenzen bestätigten das.

Präparat III war käufliches p-Azoxyanisol von C. A. F. Kahlbaum-Berlin, das wegen seiner leicht rötlichen Färbung der Nachbehandlung mit Eisessig und Salzsäure unterzogen worden war. Es war dasselbe Präparat, mit dem der erste Teil der Arbeit durchgeführt wurde: doch wurde die Nachbehandlung nicht für die ganze Substanzmenge auf einmal, sondern damals für einen größeren Teil, jetzt für den Rest durchgeführt, so daß der Restgehalt an Azoanisol doch etwas verschieden sein kann. Das Röntgenbild zeigte jetzt bei 10^5 Schwingungen pro Sekunde eine geringe, aber deutliche Paralleleinstellung der Teilchen.

Präparat IV schließlich war ebenfalls käufliches p-Azoxyanisol von Kahlbaum, aber bereits dort mit Eisessig und Salzsäure nachbehandelt, und zeigte eine sehr schöne gelblichgrüne Färbung. Im Röntgenbild ergab sich denn auch eine ausgesprochene Parallelstellung.

In der Reihenfolge der vier Präparate steigt also die kritische Frequenz einheitlich an, während es zum mindesten sehr plausibel ist, daß der Azoanisolgehalt in dieser Reihenfolge abnimmt. Man muß also, um den wirklichen Wert der kritischen Frequenz der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols zu finden, darauf achten, daß das Präparat von Azoanisol frei ist und auch die Reduktion zu Azoanisol nicht durch die Versuchsbedingungen begünstigt wird, wie es bei zu langem Aufschmelzen und Berührung mit leicht oxydierbaren Stoffen der Fall ist. In dieser Beziehung scheint auch die Behandlung mit Methylalkohol nicht ungefährlich zu sein. Denn einmal war die Nachbehandlung des Präparates I so sorgfältig durchgeführt, daß für das Präparat II eine noch höhere kritische Frequenz hätte erwartet werden sollen, und zum anderen wurde aus dem Präparat III durch Um-

kristallisieren mit demselben Methylalkohol ein Präparat V erhalten, das bei der Frequenz 10^5 eine ganz ausgesprochene Querstellung zeigte.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über den gleichen Gegenstand vertreten nun K. Herrmann und F. May[1]) die Ansicht, daß nur die Querstellung der Teilchen im elektrischen Felde reell sei, während die Parallelstellung eine Strömungsorientierung infolge der geringen Leitfähigkeit der Schmelze wäre. Sie stützen diese Ansicht auf die optische Beobachtung, daß bei Vermeidung der störenden Strömung durch eine isolierende Zwischenschicht zwischen der Schmelze und den Elektroden im konstanten elektrischen Felde Querstellung der Teilchen auftrat. Der Gleichgewichtszustand, der sich in dieser Anordnung nach dem Aufhören des nach Anlegen der Spannung zunächst einsetzenden Ionentransports einstellt, ist aber notwendig der, daß die zu beiden Seiten des Präparates angehäuften Ionen entgegengesetzten Vorzeichens das angelegte Feld gerade kompensieren, so daß die beobachtete Orientierung sekundäre Ursachen haben muß. Und auch die in dem Falle, daß die eine Elektrode auf niedrigerer Temperatur gehalten wurde als die andere, im Röntgenbild beobachtete Orientierung parallel zu dem Temperaturgefälle braucht nicht eine Orientierung durch die Wärmeströmung zu sein, sondern kann ebenso als eine durchaus zu erwartende Parallelstellung der Teilchen zu dem Dichtegradienten gedeutet werden.

Außerdem wäre von dem Standpunkt aus, daß es sich bei der Parallelstellung um eine Strömungsorientierung handelt, wenn auch die beobachtete

Tabelle 1.

Aufnahme Nr.	Präparat Nr.	Spez. Widerstand Megohm	Orientierung $n = 100000$	Bemerkungen
148	IV	25	parallel (gering)	
143	IV	35	parallel	
120	III	55	keine Orientierung	wachsender Gehalt an Azoanisol ↓
119	III	50	parallel (gering)	
122	III	35	parallel (gering)	
141	II	65	keine Orientierung	
138	II	50	keine Orientierung	
136	II	35	keine Orientierung	
118	I	700	quer (gering)	
124	V	110	quer	
128	V	45	quer	
140	V	40	quer	

[1]) K. Herrmann u. F. May, ZS. f. Phys. **73**, 419, 1931.

Veränderung des Röntgenbildes mit der Frequenz unter dieser Annahme schwer zu deuten ist, doch jedenfalls der Schluß notwendig, daß dann die kritische Frequenz sich mit der Leitfähigkeit verschieben müßte, und zwar so, daß sie mit zunehmender Leitfähigkeit oder abnehmendem Widerstand nach oben rückt. Aus einer Reihe von Messungen des Stromes, der beim Anlegen einer Gleichspannung von 220 Volt durch die Schmelze floß, und den Dimensionen der Anordnung kann nun der spezifische Widerstand einzelner Proben der verschiedenen Präparate angegeben werden. Dabei zeigen auch die Widerstandswerte verschiedener Proben desselben Präparates unter Umständen große Schwankungen, je nach dem zufällig mehr oder weniger großen Salzsäuregehalt von der Nachbehandlung her, ohne daß jedoch ein Zusammenhang zwischen der Größe der Leitfähigkeit und der elektrischen Orientierung bestände (Tabelle 1). Die Orientierung ist vielmehr charakteristisch für jedes Präparat, je nach seinem Gehalt an Azoanisol, und unabhängig von der zufälligen Größe seiner Leitfähigkeit durch Fremdionen[1]).

Freiburg i. Br., Physikalisches Institut der Universität, März 1932.

[1]) Der auffallend große Widerstandswert des Präparates I, das als einziges nicht mit Salzsäure behandelt wurde, zeigt, daß die Leitfähigkeit im wesentlichen den Ionen von HCl zugeschrieben werden muß.

Messungen mit dem photoelektrischen Relais.

Von **R. Bowling Barnes** [1]) und **F. Matossi** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1932.)

Die photoelektrische Relaismethode zur Vergrößerung kleiner Ausschläge wird ausgearbeitet. Es gelingt, extrem hohe Vergrößerung in bequem zu variierender Weise zu erzielen. Die Methode wird auf Ultrarotmessungen angewandt. Als Strahlungsempfänger dient eine Mollsche lineare Thermosäule mit Zernike-Galvanometer Typ Zb. Thermosäule und Galvanometer sind so eingebaut, daß nur noch die Brownsche Bewegung als Störungsursache übrigbleibt. Mit 4500facher Vergrößerung wird das Reflexionsvermögen von Wasser bei 3 μ gemessen. Es ergeben sich zwei Reflexionsmaxima.

Vor einiger Zeit hat L. Bergmann eine photoelektrische Relaismethode zur Vergrößerung kleiner Drehbewegungen angegeben, die der eine von uns für Ultrarotmessungen nutzbar zu machen suchte [2]). Die damals mit einer provisorischen Aufstellung erreichten Resultate ließen von einem weiteren Ausbau der Methode Günstiges erwarten. Wir haben nun das Photorelais in zweifacher Hinsicht genauer ausgearbeitet und zwar einmal als Mittel zur Erzielung möglichst hoher Vergrößerungen und sodann im Hinblick auf die Anwendung bei ultraroten Messungen. Über unsere Erfahrungen soll hier berichtet werden.

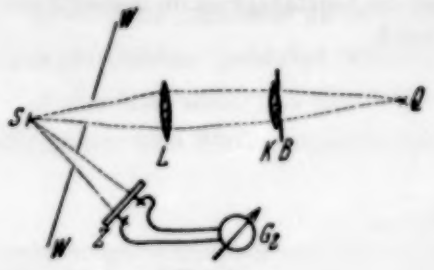


Fig. 1.

§ 1. Methode [3]). Die Wirkungsweise des photoelektrischen Relais sei noch einmal kurz erläutert (vgl. Fig. 1). S sei ein Spiegel, dessen Drehbewegung vergrößert werden soll, etwa der Spiegel eines Galvanometers G_1. Bei B ist eine rechteckige Blende angebracht, die durch den Kondensator K und eine achromatische Linse L über S auf einer Photozelle Z abgebildet wird. Wesentlich ist dabei, daß die Kanten des Blendenbildes scharf sind. Von der Lichtquelle Q wird auf S oder in der Nähe von S ein Bild erzeugt,

---

[1]) U. S. National Research Fellow.

[2]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 688, 1931; F. Matossi, ebenda **32**, 690, 1931.

[3]) Erst nachträglich wurden wir auf eine Arbeit aufmerksam, in der ebenfalls ein photoelektrisches Relais, allerdings in etwas anderer Weise, benutzt wird (L. W. McKeehan u. P. P. Cioffi, Phys. Rev. **28**, 146, 1926). Da der Titel (Magnetostriction in Permalloy) keinen Anhaltspunkt in der uns interessierenden Richtung gab, blieb uns die Arbeit leider unbekannt.

damit dort der Durchmesser des Strahlenbündels möglichst klein ist. W bedeutet eine Wand. Die Photozelle ist mit einem Galvanometer verbunden, das den bei Belichtung entstehenden Photostrom anzeigt. Sie ist mit einer rechteckigen Öffnung etwa in der Größe des Bildes von B versehen. In der Nullage des Spiegels S fällt nur ein kleiner Streifen des Blendenbildes auf die Öffnung der Photozelle, wie es in Fig. 2 angedeutet ist[1]). Bei Drehung von S wandert das Blendenbild über die Öffnung und erzeugt so im Galvanometer G_2 einen Ausschlag proportional der auffallenden Lichtmenge, d. h. proportional der Drehung von S. Dieser Ausschlag wird mit Fernrohr und Skale gemessen.

Fig. 2.

Fig. 2a.

Als linearen Vergrößerungsfaktor V_l bezeichnen wir das Verhältnis des Ausschlages des zweiten Galvanometers auf der zugehörigen Skale zu dem Primärausschlag auf der Photozelle. Das Verhältnis der Ausschlagswinkel von G_2 und G_1 nennen wir Winkelvergrößerung V_w (Ausführlicheres hierüber siehe § 4). Die Vergrößerung hängt unter anderem ab von der auffallenden Lichtmenge, d. h. im wesentlichen von der Wahl des abbildenden Systems, von der Empfindlichkeit der Photozelle und von der des zweiten Galvanometers. Sind diese Teile einmal gewählt, so läßt sich auch dann noch die Vergrößerung in einfacher Weise weitgehend variieren. Man erreicht eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit durch Benutzung eines Gitters[2]): Ein Gitter bei B wird auf Z abgebildet. Dort befindet sich ein zweites Gitter, dessen Gitterkonstante gleich oder nur wenig verschieden von der des Bildes des ersten Gitters sein muß. Bei Anwendung von n Gitterstrichen ruft dann ein Ausschlag von S den n-fachen Ausschlag hervor als bei der Anordnung ohne Gitter. Andererseits kann man die Vergrößerung natürlich dadurch herabsetzen, daß man entweder absorbierende Filter in den Strahlengang einsetzt oder Widerstände zur Photozelle parallel schaltet oder die Zelle so verschiebt, daß nur noch ein Teil der Höhe des Blendenbildes ausgenutzt wird (Fig. 2).

§ 2. Experimentelle Einzelheiten der Relaisanordnung[3]). Als Lichtquelle Q benutzten wir zunächst eine Wolframpunktlichtlampe (Typ 4 G,

---

[1]) Die Kante des Blendenbildes soll nicht mit der der Öffnung zusammenfallen, da sonst unter anderem Beugungseffekte störenden Einfluß erhalten.

[2]) A. H. Pfund, Science **69**, 11, 1929.

[3]) Demnächst erscheint in der Rev. Scient. Instr. gemeinsam mit Bergmann eine Mitteilung, in der weitere Versuche mit der Relaismethode beschrieben werden, insbesondere werden Angaben über die Eigenschaften der

55 Volt, etwa 4,5 Amp.), die eine saubere optische Anordnung ermöglicht. Wegen der Empfindlichkeit der Bogenlänge in bezug auf Erschütterungen erwies sie sich aber als nicht konstant genug, so daß sie bei späteren Messungen durch Kinoprojektionslampen zu etwa 100 bzw. 500 Watt ersetzt wurde. Letztere haben allerdings den Nachteil, daß mit ihnen eine gleichmäßige Beleuchtung der Photozelle schwieriger zu erreichen ist als mit der Punktlichtlampe.

Der optische Aufbau wird durch folgende Angaben charakterisiert: Die Brennweite des Kondensors betrug 16 cm, die des Achromaten 19 cm (Durchmesser 5 cm). Die Abstände der Elemente der Anordnung sind in der folgenden Tabelle für verschiedene Fälle angegeben.

	Anordnung I cm	Anordnung II cm
Abstand Q—B	11	8
„ B—K	1	2
„ K—L	33	30
„ L—S	23	30,5
„ S—Z	18	22
Lineare Vergrößerung der Blende durch die Abbildung	1,3 : 1	2 : 1

Abmessungen von B: $4 \times 4\,mm^2$ (kleine Blende) und $10 \times 10\,mm^2$ (große Blende). Durchmesser der Photozelle: 35 mm (Fläche etwa $10\,cm^2$).

Zwischen Kondensor und Linse konnten Filter aufgestellt werden, bei uns im allgemeinen eine Wasserschicht von 4 cm Dicke oder ein rotgefärbtes Glas.

Die Photozelle, die wir bei unseren Versuchen benutzten, war uns von Herrn Dr. Bergmann freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Es war eine Selen-Vorderwand-Sperrschicht-Photozelle[1]), die wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und der trägheitslosen Einstellung für die Methode besonders geeignet ist. Ihr Widerstand beträgt ungefähr 75 Ohm. Sie war bei einem Teil der Versuche mit einem Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske (55 Ohm Widerstand, 1,5 sec Einstelldauer bei kritischer Dämpfung, Stromempfindlichkeit $5 \cdot 10^{-9}$) verbunden, bei stärkeren Vergrößerungen aber aus Gründen, auf die weiter unten (§ 5) eingegangen wird, mit einem Drehspulgalvanometer von Hartmann & Braun mit 2000 Ohm Widerstand

benutzten Photozellen und über eine Anordnung zur Elimination der Schwankungen der Lichtquelle gemacht. Eine kurze Mitteilung hierüber wird auch in der ZS. f. techn. Phys. erscheinen.

[1]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 286, 1931.

und 23 sec Einstelldauer (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-11}$). Die kritische Dämpfung wurde hier durch Vorschalten eines Widerstandes von etwa 3000000 Ohm erreicht, bei dem Siemensgalvanometer dagegen dadurch, daß zur Photozelle 150 Ohm parallelgeschaltet wurden. Um die Zelle in horizontaler und vertikaler Richtung leicht verschieben zu können, war sie auf einem Kreuztisch montiert. Bei Beleuchtung mit 1 Lux entstand pro Quadratzentimeter beleuchteter Fläche bei Benutzung des Hartmann & Braun-Galvanometers und des Vorschaltwiderstandes ein Photostrom von 5,85 $\cdot 10^{-11}$ Amp. Auf die mit der beschriebenen Anordnung erreichten Vergrößerungen gehen wir in § 4 genauer ein.

§ 3. Der Ultrarotaufbau. Zur Prüfung der Brauchbarkeit der Relaismethode im Ultrarot sollte das Reflexionsvermögen von Wasser bei etwa 3 μ möglichst genau gemessen werden.

Als Strahlungsquelle diente ein Nernstbrenner, von dem ein Bild auf den Spalt eines Spiegelspektrometers normaler Bauart mit Quarzprisma entworfen wurde. Zwischen Spektrometer und Thermosäule war die Reflexionseinrichtung aufgestellt (Fig. 3). Das Wasser befand sich in einer Schale auf einem verstellbaren Tischchen. Die Planspiegel S_1 und S_2 waren um eine gemeinsame horizontale Achse A—A drehbar. Nach Drehung um 90° fielen die Strahlen auf einen ebenen Silberspiegel, der als Vergleichsspiegel diente. Die Reflexionsmessungen sollten ursprünglich alternierend vorgenommen werden (d. h. bei jeder Wellenlänge sollte abwechselnd die an Wasser bzw. Silber reflektierte Strahlung gemessen werden), doch war die Drehvorrichtung hierfür nicht präzise genug gearbeitet. Wir haben daher die Energiekurven für die an Wasser bzw. Silber reflektierte Strahlung gemessen. Deshalb sind die quantitativen Resultate der Reflexionsmessungen noch als vorläufig anzusehen, doch bleibt das qualitative Ergebnis hiervon unberührt, da dieses durchaus reproduzierbar war. Die Beobachtungen werden mit verbesserter Einrichtung sowohl an Wasser als auch an Salzlösungen fortgesetzt[1]).

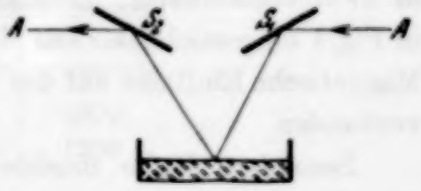


Fig. 3.

Die Thermosäule, eine Mollsche lineare Thermosäule (Widerstand 20 Ohm) war mit einem Zernikegalvanometer Typ Zb (Widerstand 10 Ohm, 3 sec Schwingungsdauer, $2{,}3 \cdot 10^{-9}$ Empfindlichkeit bei kritischer Dämpfung)

[1]) Wegen der Kürze der dem einen von uns zur Verfügung stehenden Zeit konnten die Versuche zunächst nur mit der ursprünglichen Anordnung ausgeführt werden.

verbunden. Der Spiegel des Zernikegalvanometers entspricht dem Spiegel S der Fig. 1. Sein Durchmesser beträgt 0,8 cm. Bei Verwendung der Punktlichtlampe war der Durchmesser des auffallenden Strahlenbündels etwas geringer als der des Spiegels.

Zur Vermeidung von Störungen mechanischer Art war das Galvanometer auf einer modifizierten Müllerschen Aufstellung montiert, die alle mechanischen Störungen eliminierte. Wir benutzten im wesentlichen die von J. Strong[1]) angegebene vereinfachte Form der Aufstellung, die sich sehr gut bewährt hat. Die volle Schwingungsdauer der Aufstellung wurde auf 2,2 sec einreguliert.

Thermische Störungen wurden durch sorgfältigen Einbau aller Apparaturteile ferngehalten. Nur eine gleichmäßige Nullpunktswanderung trat manchmal auf, die aber nach mehrstündigem Warten verschwand. Damit der Temperaturausgleich nicht durch die Temperatur der Lichtquelle des Relais gestört würde, waren der Ultrarotaufbau und die Relaisanordnung in zwei benachbarten Zimmern untergebracht; die trennende Wand ist in Fig. 1 eingezeichnet. Die Messungen wurden meist nachts vorgenommen. Magnetische Einflüsse auf den Galvanometerausschlag waren ebenfalls nicht vorhanden.

Besondere Mühe machte die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der Thermosäule in bezug auf adiabatische Druckschwankungen. Die Thermosäule mußte deshalb in einen luftdicht verschlossenen Glaszylinder eingebaut werden, der ein Sylvinfenster zum Eintritt der Strahlung besaß. Innerhalb des Glaszylinders war die Thermosäule noch von einem Pappzylinder und Watte umgeben. Die Druckstörungen blieben dann völlig fort. Die einzige Störungsursache, die übrigblieb, ist die Brownsche Bewegung des Galvanometerspiegels. Genaueres hierüber in § 5.

§ 4. Vergrößerungsfaktor. Als Vergrößerungsfaktor V_l haben wir das Verhältnis des Ausschlages auf der Skale des zweiten Galvanometers zu dem auf der Photozelle definiert. Dieser charakterisiert für die praktische Anwendung das Relais besser als die Winkelvergrößerung V_w, die aus V_l durch Multiplikation mit dem Verhältnis $\frac{\text{Entfernung } S\text{—}Z}{\text{Skalenentfernung von } G_2}$ zu berechnen ist. In unserem Falle betrug die Entfernung der zweiten Skale 4,2 m. Die Winkelvergrößerung V_w ist dagegen für Umrechnungen zum Vergleich mit anderen Anordnungen besser geeignet. Um V zu bestimmen, haben wir auf dem ersten Galvanometer einen Ausschlag von S erzeugt,

[1]) J. Strong, Phys. Rev. **37**, 1565, 1931.

der mit einer Hilfsskale gemessen wurde. Gleichzeitig wurde der dabei erzeugte Ausschlag von G_2 beobachtet. Die Hilfsskale war notwendig, da die Primärausschläge auf der Photozelle praktisch nicht meßbar waren. Sehr hohe Vergrößerungen konnten nicht direkt bestimmt werden. Um sie zu messen, wurde die Empfindlichkeit nach dem in § 1 angegebenen Verfahren durch Verschieben der Zelle in bekanntem Verhältnis herabgesetzt. Dazu mußte allerdings in Vorversuchen geprüft werden, ob tatsächlich die Vergrößerung linear von der ausgenutzten Höhe h des Blendenbildes abhängt. Wegen der Kleinheit der primären Ausschläge konnten die stärkeren Vergrößerungen nur mit einer Unsicherheit von 5 bis 10% bestimmt werden.

Die erwähnten Vorversuche wurden mit den Anordnungen I und II vorgenommen, wobei letztere etwas genauer ausfielen, da dabei das geeignetere Hartmann & Braunsche Galvanometer benutzt wurde. Als Beispiel für eine Messung bei verschiedenem h mögen folgende Zahlen dienen (Anordnung II, 100-Watt-Lampe).

$h =$	$7^1/_2$ mm	15 mm
V_l	1180	2300
V_w	618	1200

Die lineare Beziehung zwischen V und h ist gut erfüllt.

Auch die Linearität in bezug auf die Anzahl der Striche des zur Erhöhung der Empfindlichkeit benutzten Gitters wurde geprüft. Auf der Blende B wurde ein Gitter von 0,95 mm Gitterkonstante angebracht. Das zweite Gitter auf der Zelle hatte eine Gitterkonstante von 2,0 mm. Das erste Gitter wurde etwa im Verhältnis 2 : 1 vergrößert abgebildet. Die Anzahl der wirksamen Gitterstriche wurde bei verschiedenen Versuchen variiert. Die Ergebnisse zeigt die folgende Zusammenstellung. Bei der Anordnung I ergab sich (Punktlichtlampe, große Blende, Siemensgalvanometer)

$n =$	1	2	4	5
V_l . . .	15 600	29 200	49 700	65 000
V_w . . .	817	1 530	2 600	3 400

Hier ist die Proportionalität nicht gut gewahrt, was wohl zum Teil darauf zurückzuführen ist, daß die Gitterstriche nicht vollkommen undurchlässig sind, zum Teil liegt es an der damals etwas provisorischen Montierung und der hohen Fehlergrenze der Messung. Bei der endgültigen

Anordnung II fanden wir (430 Watt-Lampe, große Blende, Hartmann & Braun-Galvanometer, $h = 20$ mm):

$n =$	1	6
V_l	20 000	123 400
V_w	1 050	6 460

Ohne Anwendung des Gitters war übrigens die lineare Vergrößerung wesentlich höher als für einen Gitterstrich, nämlich etwa 34000 für Anordnung II, etwa 30000 für I. Die Ursache hierfür liegt hauptsächlich an dem Reflexionsverlust an den beiden Gittern.

Mit dem Nachweis der Linearität in bezug auf h und die Anzahl der Gitterstriche wäre gleichzeitig, wenn auch nur roh, erwiesen, daß der Photostrom innerhalb der von uns benutzten Grenzen linear von der Belichtung abhängt. Genauere Angaben über die Eigenschaften der Photozellen siehe in der S. 25, Anmerkung 3 angekündigten Arbeit.

Wir haben ferner den Einfluß des Wattverbrauchs der Lampe und von Filtern untersucht. Folgende Tabelle gibt ein Beispiel dafür. Wegen der verschiedenen Färbung der Lichtquelle ist natürlich keine Linearität mit dem Wattverbrauch zu erwarten.

	V_l	V_w
100 Watt-Lampe (86.5 Watt) . .	170	8,9
500 Watt-Lampe (448 Watt) . .	1450	76
Ohne Filter	8500	445
Mit 4 cm Wasser	6700	350
Mit Farbfilter	2450	128
Mit Farbfilter und Wasser . . .	980	51,2

Der höchste mit unseren Mitteln erreichte Vergrößerungsfaktor hatte den schon oben erwähnten Betrag von 125000, was einer Winkelvergrößerung von 6500 entspricht. Dabei ist zu bemerken, daß mit noch geeigneteren Hilfsmitteln zweifellos eine noch stärkere Vergrößerung möglich ist.

Ein Vergleich mit anderen Methoden zur Vergrößerung von Ausschlägen lehrt, daß das photoelektrische Relais mit relativ einfachen Mitteln ebenso gute, zum Teil bessere Resultate erzielt.

Die normalen Thermorelaisanordnungen nach Moll und Burger[1]) geben etwa 100- bis 1000fache lineare Vergrößerung. Da nähere Angaben

[1]) W. J. H. Moll u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **34**, 112, 1925.

fehlen, kann die Winkelvergrößerung nicht berechnet werden. Den höchsten bisher bekannten Vergrößerungsfaktor mit einem Thermorelais erzielt Zernike[1]) durch Benutzung einer Differentialthermosäule, die mit einem hochempfindlichen Zernikegalvanometer verbunden war[2]). Der Vergrößerungsfaktor betrug etwa 12000. Da die Thermosäule 30 cm vom Spiegel entfernt war und die Skalenentfernung des zweiten Galvanometers 2,5 m betrug, ist die Winkelvergrößerung etwa 1440fach. Die Brownsche Bewegung ergab eine mittlere Schwankung von etwa 60 mm (vgl. § 5). Durch Verwendung einer stärkeren Lichtquelle anstatt einer 50kerzigen 6 Volt-Lampe wären hier wohl noch höhere Vergrößerungen zu erzielen, doch waren, abgesehen von der Brownschen Bewegung, die Störungen durch Luftströmungen so groß, daß der größte Teil des Strahlenganges in Messingröhren eingeschlossen werden mußte; demgegenüber hat die Photozelle den Vorteil, daß durch sie selbst keine neuen Unsicherheiten in die Messungen eingehen.

Vergrößerungsfaktoren, die in der von uns erreichten Größenordnung liegen, sind auch mit dem Resonanzradiometer von A. H. Pfund (l. c.) zu erhalten, jedoch mit wesentlich komplizierterer Apparatur. Aus Angaben von Hardy[3]) ist zu entnehmen, daß er etwa 37000fache lineare Vergrößerung erreicht hat. [Ein Primärausschlag von 0,00013 mm in 40 cm Entfernung (indirekt beobachtet) wurde auf 5 mm vergrößert.] Zur Berechnung der Winkelvergrößerung fehlen die notwendigen Zahlenangaben. Bei 4000facher linearer Vergrößerung betrug die Unsicherheit etwa 5 mm.

§ 5. Genauigkeitsgrenze. Die von uns erreichten Vergrößerungsfaktoren bis maximal $V_l = 125000$ ($V_w = 6500$) sind allerdings nur dann von Nutzen, wenn die Ruhelage des Spiegels S, der natürlich kein *Galvanometer*spiegel sein muß, stabil genug ist. Wenn man von allen äußeren Störungen, wie mechanischen Erschütterungen usw. absieht — diese können durch geeignete Maßnahmen unschädlich gemacht werden —, bleibt noch die Brownsche Bewegung von S übrig, welche eine spontane Schwankung ergibt, die prinzipiell nicht unterdrückt werden kann. Überall, wo die Brownsche Bewegung sehr gering ist, z. B. bei dilatometrischen, elastischen und ähnlichen Messungen, können daher sehr starke Vergrößerungen mit Vorteil angewandt werden. Bei der Vergrößerung von *Galvanometer*-

[1]) F. Zernike, ZS. f. Phys. **40**, 628, 1927.

[2]) Herrn Prof. Zernike danken wir für freundliche Mitteilung einiger Einzelheiten seiner Anordnung.

[3]) J. D. Hardy, Rev. Scient. Instr. **1**, 429, 1930; J. D. Hardy u. S. Silverman, Phys. Rev. **37**, 176, 1931.

ausschlägen dagegen spielt die Brownsche Bewegung eine größere Rolle, worauf G. Ising[1]) und F. Zernike (l. c.) nachdrücklich hingewiesen haben. Sie macht sich hier in spontanen Schwankungen des Nullpunktes bzw. in der Unsicherheit der Ausschläge bemerkbar. Deshalb sind bei galvanometrischen Messungen, speziell im Ultrarot, die maximal erreichten Vergrößerungen praktisch nicht brauchbar; denn dabei beträgt die Brownsche Bewegung in unserem Falle etwa 130 mm auf der Skale des zweiten Galvanometers (bei maximaler Vergrößerung). Bei Verwendung von Sekundärgalvanometern mit kurzer Periode ist bei stärkeren Vergrößerungen (etwa von $V_l = 1000$ an) eine Ablesung von Nullpunkt bzw. Ausschlägen wegen der schnellen Brownschen Schwankungen fast unmöglich. Aus diesem Grunde haben wir bei den meisten Messungen, wie erwähnt, ein Galvanometer von 23 sec Einstellzeit als zweites Galvanometer gewählt. Hier bleibt der Nullpunkt ruhig, da der Galvanometerspiegel nicht den schnellen Schwankungen folgen kann. Diese sind nur noch in der Unsicherheit der Ausschlagsmessungen enthalten. Prinzipiell ist in beiden Fällen die Unsicherheit dieselbe.

Für ein gegebenes Galvanometer läßt sich die durch die Brownsche Bewegung hervorgerufene Stromschwankung leicht nach Zernike berechnen. Es gilt nämlich

$$\delta = \sqrt{\overline{(\Delta i)^2}} = \frac{1{,}12 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{W \cdot \tau}} \text{ Amp.} \qquad (1)$$

Dabei bedeutet $\overline{(\Delta i)^2}$ das mittlere Stromschwankungsquadrat, W den Widerstand des Stromkreises bei kritischer Dämpfung, in unserem Falle 30 Ohm, τ die Schwingungsdauer des Galvanometers, bei uns 3 sec. Für unser Primärgalvanometer in Verbindung mit der Thermosäule ergibt sich daher $\delta = 1{,}18 \cdot 10^{-11}$ Amp. oder eine mittlere Ausschlagsschwankung $\sqrt{\overline{(\Delta q)^2}}$ auf der Photozelle von 1,03 μ in 20 cm Entfernung.

Durch die Brownsche Bewegung ist die Grenze der Leistungsfähigkeit jedes Galvanometers bestimmt. Sie kann auf keine Weise überschritten werden. Wie man sie erreicht, ist dabei im Prinzip gleichgültig. Entweder kann man mit einem Relais (wie in unserem Falle) die Ausschläge so vergrößern, daß δ merklich wird, oder man könnte prinzipiell auch den Primärausschlag mit möglichst hoher Genauigkeit messen. Wenn also auch die beiden Methoden an sich gleichwertig sind, so ist doch die erstere praktisch oft vorteilhafter, da mit großen Ausschlägen leichter zu arbeiten ist. Die

[1]) G. Ising, Phil. Mag. **1**, 827, 1926; Ann. d. Phys. **8**, 911, 1931.

Genauigkeit der Messung ist aber im Idealfalle, d. h. bei Abwesenheit äußerer Störungen, in beiden Fällen dieselbe.

Die durch die Brownsche Bewegung gegebene Genauigkeitsgrenze hängt natürlich von der Wahl des ersten Galvanometers ab. Aus Gleichung (1) folgt, daß Galvanometer von großer Schwingungsdauer und großem Widerstand in dieser Hinsicht am besten sind, doch sind diese in Verbindung mit Thermosäulen unzweckmäßig. Durch mehrmalige Ausschlagsmessung und Mittelbildung kann aber in bekannter Weise der mittlere Fehler herabgesetzt werden. In Gleichung (1) bedeutet dann τ die Gesamtdauer der Messung. Dieses Verfahren zur Erhöhung von τ ist der Benutzung eines langperiodischen Galvanometers vorzuziehen.

Der Vergrößerungsfaktor V_g, bei dem die Brownsche Bewegung gerade merklich wird, d. h. wo sie nach Zernike (l. c.) eine mittlere Schwankung von 0,07 mm erzeugt, berechnet sich aus δ und der Empfindlichkeit unseres Galvanometers zu $V_g = 70$[1]). Hier zeigt sich, daß wegen der Brownschen Bewegung bei Vergrößerungen von Galvanometerausschlägen nur relativ geringe Vergrößerungen von Nutzen sind. Größere Werte von V liefern nur „leere" Vergrößerung ohne Erhöhung der Genauigkeit. Aus den obengenannten Gründen ist es aber doch zweckmäßiger und bequemer, wesentlich höhere Vergrößerungen zu benutzen und dafür weniger genau abzulesen. So benutzten wir z. B. (§ 7) im allgemeinen Vergrößerungen von $V_l = 4000$ bis 5000.

Um zu prüfen, ob unser Aufbau völlig frei von äußeren Störungen ist, haben wir in mehreren Fällen die mittlere Schwankung bestimmt. Wir haben bei 4000- und 15000facher linearer Vergrößerung das mittlere Schwankungsquadrat beobachtet. Das Ergebnis zeigt folgende Tabelle.

V_l	V_w	$\sqrt{(\Delta q)^2}$ ber. aus (1)	Anzahl der Ausschläge	$\sqrt{(\Delta q)^2}$ beob.	Ablesegenauigkeit
4 000	181	4,54 mm ($S-Z = 22$ cm	36	4,52 mm	0,1 mm
15 000	785	14,8 „ ($S-Z = 19$ „	26	13,9 „	1 „

Die beobachtete Schwankung bei 15000facher Vergrößerung ist sogar geringer als der berechnete Wert; da aber die Messung der starken Vergrößerungen mit einem 5 bis 10%igen Fehler behaftet sein kann, liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenze.

---

[1]) $V_g = \dfrac{0{,}07}{\sqrt{(\Delta q)^2}}$. ($V_g$ = „Grenzvergrößerung".)

§ 6. Leistungsfähigkeit eines vergrößernden Systems. Wir hatten bisher zwei Arten von Vergrößerungsfaktoren definiert, nämlich V_l, den linearen Vergrößerungsfaktor, und V_w, die Winkelvergrößerung. Für einige Vergrößerungsmethoden haben wir in § 4, soweit die Angaben der Autoren dies zuließen, Näheres über die Größe von V_l und V_w ausgesagt. V_l und V_w charakterisieren aber die Leistungsfähigkeit einer Methode noch nicht vollständig. Vielmehr sind bei einem allgemeinen Vergleich zweier Methoden noch folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen, was meist nicht beachtet wurde.

Man muß nämlich bedenken, daß der Primärspiegel bei unserer Anordnung nicht voll ausgenutzt ist, da die Entfernung der Photozelle von G_1 nur 22 cm beträgt, während man ohne Photorelais den Spiegel normalerweise mit einer wesentlich größeren Skalenentfernung benutzen wird. Als allgemeine Regel gilt dabei, daß die maximale Skalenentfernung, bis zu der man noch auf 0,1 mm ablesen kann, gleich dem 1000fachen Durchmesser des Spiegels ist. In unserem Falle betrug der Spiegeldurchmesser des Zernikegalvanometers 8 mm, die maximale Skalenentfernung daher 8 m. Unser Sekundärgalvanometer hatte einen Spiegel von 13 mm Durchmesser; es konnte daher im günstigsten Falle mit 13 m Skalenentfernung benutzt werden. Wenn wir also die Leistungsfähigkeit der Methode genauer charakterisieren wollen, müssen wir die Primär- und Sekundärausschläge bei maximalem Skalenabstand vergleichen. D. h. wir führen an Stelle von V_l einen anderen Vergrößerungsfaktor V_l' („optimale lineare Vergrößerung") ein, der sich leicht aus V_l bzw. V_w und den Skalenabständen berechnen läßt. In unserem Falle ist nämlich

$$V_l' = \frac{0{,}22}{8} \cdot \frac{13}{4{,}2} V_l = \frac{13}{8} V_w$$

(S—Z = 0,22 m, Skalenentfernung von G_2 = 4,2 m). Im Maximum haben wir daher für V_l' einen Wert von 10600 (V_l = 125000) erreicht.

Dabei ist die Brownsche Bewegung noch nicht berücksichtigt. V_l' ist daher nur für Systeme mit verschwindender Brownscher Bewegung charakteristisch. Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit bei Vergrößerung speziell von Galvanometerausschlägen muß aber die Brownsche Bewegung noch in Rechnung gesetzt werden. Da für unser Primärgalvanometer in 8 m Skalenentfernung die Brownsche Bewegung noch unter 0,1 mm bleibt, ist hierfür tatsächlich die Möglichkeit der Ablesung auf 0,1 mm gegeben. Nach der Vergrößerung mit dem Relais beträgt die Brownsche Bewegung in 13 m Skalenentfernung bei maximaler Ver-

größerung etwa 400 mm[1]). Der Unsicherheit von 0,1 mm auf der Primärskale würden nach der Vergrößerung 1060 mm auf der Sekundärskale entsprechen. Die Leistungsfähigkeit des Galvanometers ist daher, *was die Sicherheit der Ablesung betrifft*, auf das $V_0 = 1060/400 = 2{,}65$fache erhöht (V_0 = „Leistungsvergrößerung").

Zur vollen Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines vergrößernden Systems gehören daher folgende Angaben, die leider in den meisten Fällen fehlen:

1. V_w (V_w hängt je nach der Methode noch von anderen Faktoren ab, wie z. B. Galvanometerempfindlichkeit, Photozellenempfindlichkeit, Lichtquellen).

2. Die tatsächlich benutzten Skalenentfernungen auf Primär- und Sekundärseite (bzw. Photozellenabstand oder ähnliches).

3. Die Durchmesser der Galvanometerspiegel.

4. Das Schwankungsquadrat einer Meßreihe, und zwar das tatsächlich beobachtete, nicht nur das theoretisch von der Brownschen Bewegung geforderte.

Hieraus sind die verschiedenen Vergrößerungsfaktoren V_l, V_l', V_g und V_0 ohne weiteres zu berechnen.

§ 7. Reflexionsmessungen an Wasser. Die oben beschriebene Methode haben wir auf die Messung des Reflexionsvermögens von Wasser bei 3 μ angewandt. Bisher existieren nur Messungen von Rubens und Ladenburg und anderen[2]), die wegen der geringen Strahlungsintensität — im Maximum beträgt das Reflexionsvermögen nur 4% — nur geringes Auflösungsvermögen verwenden konnten und daher Feinheiten in der Struktur der 3 μ-Bande nicht entdecken konnten. Da im Ramaneffekt eine Aufspaltung der 3 μ-Schwingung des Wassers in mehrere Komponenten beobachtet wurde[3]), sollte diese Zerlegung auch im Ultrarot untersucht werden.

Bei einer Spaltbreite von 0,5 mm (d. h. spektrale Spaltbreite bei 3 μ etwa 0,033 μ) erreichte der Ausschlag des Spiegels des Zernikegalvanometers auf einer etwa 2,5 m entfernten Hilfsskale bei Reflexion an Wasser

[1]) Dabei ist unwesentlich, daß die Unsicherheit bei uns nur von der Brownschen Bewegung herrührt. Prinzipiell sind sämtliche Störungsursachen zu berücksichtigen.

[2]) H. Rubens u. E. Ladenburg, Berliner Ber. 1908, S. 274; F. Gehrts, Ann. d. Phys. **47**, 1059, 1915; K. Brieger, ebenda **57**, 287, 1918; O. Reinkober, ZS. f. Phys. **35**, 179, 1926.

[3]) Z. B. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Naturwissenschaften **17**, 625, 1929; K. S. Krishnan, Ind. Journ. Phys. **4**, 131, 1929; W. Gerlach, Phys. ZS. **31**, 695, 1930; Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 319, 1930 (Kristallwasser).

etwa 0,3 mm, d. h. in 8 m Entfernung nur 1 mm. Die Anwendung des Relais erwies sich daher als unbedingt notwendig.

Wir benutzten etwa 4000- bis 4500fache lineare Vergrößerung. Die Ausschläge bei der Reflexion an Wasser betrugen dann mehrere Zentimeter, selten weniger als 5 cm, meist mehr als 10 cm, waren also bequem zu messen und etwa 100mal größer als bei einer Messung mit dem Zernikegalvanometer allein bei 8 m Skalenentfernung. Die Brownsche Bewegung erzeugte bei 4000facher linearer Vergrößerung eine Unsicherheit von etwa 4,5 mm. Die Ausschläge bei der Reflexion an Silber wurden durch geeignetes Abblenden auf die gleiche Größenordnung wie für Wasser gebracht. Das Ergebnis der Reflexionsmessungen ist in Fig. 4 dargestellt, und zwar ist das Reflexionsvermögen als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Es sind drei bis fünf Meßreihen zum Mittel genommen worden. Man bemerkt deutlich zwei Maxima bei 3,045 und 3,15 μ. Ein drittes Maximum ist noch nicht ganz sichergestellt, da es durch zu wenig Punkte festgelegt ist. Die Frage nach der Anzahl der Komponenten kann daher endgültig erst nach dem Vorliegen weiterer genauerer Messungen beantwortet werden. Die Aufspaltung von etwa 0,1 μ entspricht dem auch im Ramaneffekt gefundenen Betrag; z. B. sind für das Kristallwasser in Gips die Werte 2,85 und 2,95 μ beobachtet worden (Schaefer, Matossi, Aderhold, l. c.). Für flüssiges Wasser sind ebenfalls Dubletts[1]) von etwa gleicher Größe der Aufspaltung gefunden worden, so z. B. von Dadieu und Kohlrausch (l. c.) und Gerlach (l. c.). Aus Kombinationsfrequenzen berechnet Ellis[2]) ebenfalls zwei Banden bei 2,79 und 2,90 μ[3]).

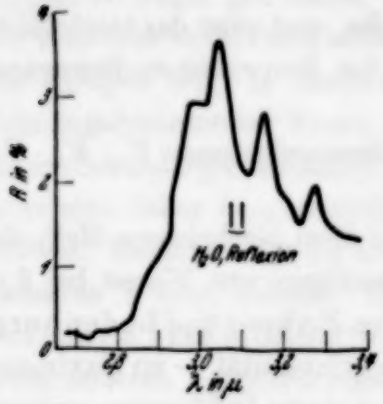


Fig. 4.
(Die beiden Parallelstriche deuten die Spaltbreite an).

Um die Hauptvorteile der Relaismethode noch einmal zu nennen, sei die Einfachheit und Anpassungsfähigkeit des Aufbaues hervorgehoben.

[1]) Einige indische Forscher finden drei Ramanlinien des Wassers bei 3 μ; die Diskrepanz ist noch nicht völlig aufgeklärt, doch erscheint die Dublettstruktur wahrscheinlicher (vgl. Gerlach, l. c.).

[2]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **38**, 693, 1931.

[3]) Die Ursache für die beträchtliche Differenz zwischen den von uns beobachteten Werten und denen der übrigen Autoren ist noch nicht bekannt. Die Verschiebung ist jedenfalls weit außerhalb unserer Fehlergrenze.

Bei geeigneten Schutzmaßnahmen im Ultrarotaufbau ist nur die Brownsche Bewegung des Galvanometerspiegels als störende Ursache vorhanden. Das Relais verursacht keine neuen Störungen, so daß die prinzipiell nicht überschreitbare Genauigkeitsgrenze in bequemer Weise erreicht werden kann. Bei geringen Vergrößerungen oder bei Verwendung unempfindlicher stabiler Primärgalvanometer können kurzperiodische Sekundärgalvanometer benutzt werden, so daß Messungen, zu denen genügend Energie zur Verfügung steht (rohe Durchmusterung eines Spektrums und ähnliches) wesentlich abgekürzt werden können, ohne daß ein Verlust an Sicherheit eintritt.

Herrn Prof. Schaefer danken wir für die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel. Die Helmholtz-Gesellschaft hat uns durch Leihgaben in wertvoller Weise unterstützt.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, März 1932.

Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes.

Von **Heinrich Kuhn** und **Kurt Freudenberg** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1932.)

Das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes und seine Veränderung mit Druck und Temperatur wird untersucht, vor allem um die Natur der Anfangszustände festzustellen. Die Koernickesche Messung der Schwächung der Bande 2540,3 Å mit steigender Temperatur wird unter verbesserten Bedingungen wiederholt. Der daraus resultierende Wert für die Dissoziationswärme des Hg_2 von $D = 1{,}6$ kcal stimmt hinreichend mit dem Koernickeschen Wert überein. In dem anschließenden Kontinuum geht die Temperaturunabhängigkeit nach langen Wellen hin allmählich in eine Zunahme der Absorption mit der Temperatur über. Das gleiche Verhalten zeigt das kurzwellige Ende des Absorptionsgebietes. Dieser Effekt, zugleich mit der quadratischen Druckzunahme, beweist, daß der Anfangszustand kein echter Molekülzustand, sondern ein Stoßzustand positiver Energie ist. Zugleich erhält man daraus Daten über den Verlauf der Potentialkurve der normalen Atome. Für den Anfangszustand der Emissionsbande 3300 Å ergibt sich eine Dissoziationswärme von 0,84 Volt (= 19 kcal). Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge wird gemessen. Er wird durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz gut wiedergegeben und liefert damit einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung. Die vorliegenden Messungen zeigen direkt die Unrichtigkeit der Mrozowskischen Messungen der Temperaturabhängigkeit der Absorption und der daraus gefolgerten Dissoziationswärme von 17 kcal. Messungen der Lord Rayleighschen Absorptionskanten in dem Absorptionsgebiet bei 2300 Å und des Verhaltens dieses Spektrums gegen Temperaturerhöhung führen mangels genügender Auflösung nur zu einem qualitativen Verständnis des Spektrums und zur Abschätzung der Dissoziationswärme des zu $^3P_2$ führenden Zustandes (= 0,1 Volt = 2,3 kcal). Der Verlauf der Schwingungstermdifferenzen von Polarisationsmolekülen und die Größenordnung des Grundschwingungsquants von Hg_2 werden theoretisch abgeschätzt.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes und seine Abhängigkeit von der Temperatur haben den Zweck, einmal die auf die Winans-Stueckelbergsche Deutung des Wasserstoffkontinuums zurückgehenden Vorstellungen von dem Zustandekommen der kontinuierlichen Spektren und ihrer Struktur[1]) experimentell zu stützen, und weiterhin das diskrete Spektrum eines nur durch Polarisationskräfte gebundenen Moleküls am Beispiel des Hg_2-Moleküls zu studieren.

---

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930; **72**, 462, 1931; im folgenden mit l. c. I und II bezeichnet.

1. Das langwellige Gebiet.

Das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes im nahen Ultraviolett entwickelt sich mit zunehmender Dampfdichte in der folgenden Weise, die durch die in Fig. 1 wiedergegebene Aufnahme veranschaulicht wird: Neben der Resonanzlinie 2537 Å erscheint zunächst, von ihr deutlich getrennt, die scharfe, nach kurzen Wellen abschattierte Bande 2540,3 Å. Wood und Voss[1]) beobachteten in ihr noch ein Absorptionsmaximum. Da auf unseren Aufnahmen deutlich mindestens drei Banden neben der Kante auftreten, wird in Fig. 2 eine Photometerkurve wiedergegeben. Die Wellenlängen dieser Kanten sind 2539,8, 2539,5 und 2538,4 Å. Der Maßstab des Photogramms ist 1 cm = 1,27 Å.

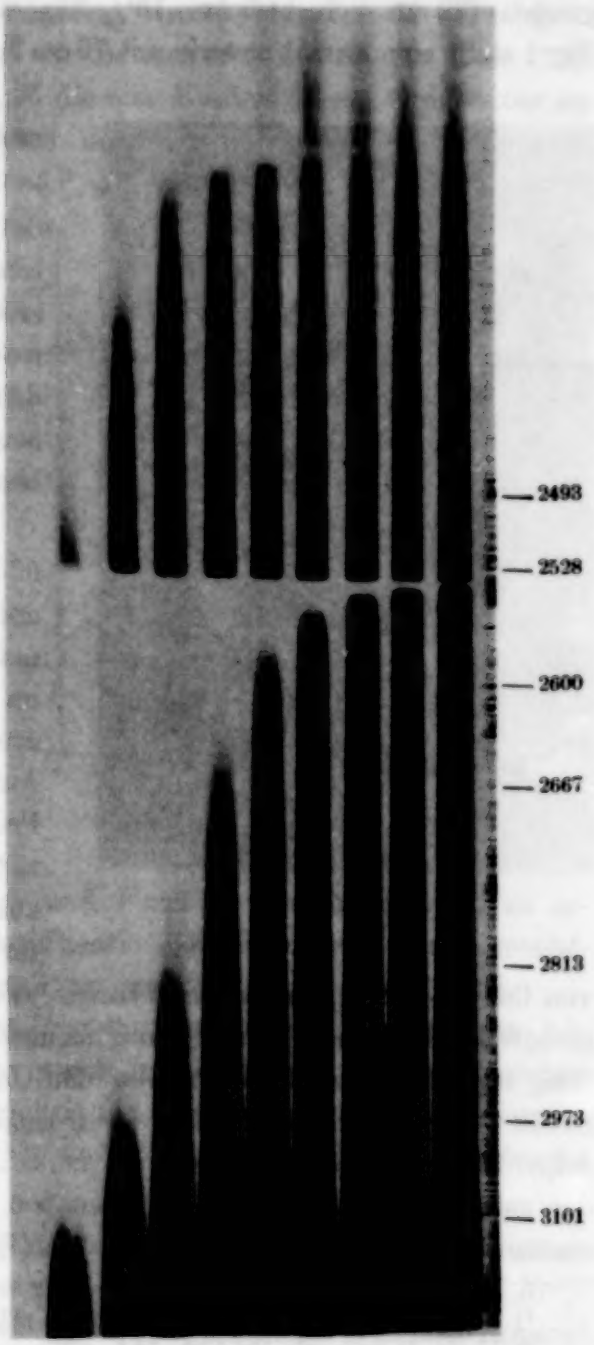


Fig. 1.

Bei etwas höherem Druck erscheint eine weitere, deutliche Kante auf der langwelligen Seite bei 2541,2 Å, die in Fig. 2 (durch Pfeil bezeichnet) schon als Stufe angedeutet ist. Auch sie scheint bisher in der Literatur noch nicht erwähnt zu sein. [In Emission ist

[1]) R. W. Wood u. V. Voss, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 698, 1928.

von Lord Rayleigh[1]) und von Hulubei[2]) eine größere Zahl von Teilbanden gefunden worden.] Bei wachsendem Druck wächst aus der Resonanzlinie eine kontinuierliche Absorption nach langen Wellen heraus, die die scharfen Banden überdeckt. Sie ließ sich bei extremen Bedingungen (70 cm Schichtdicke, $13^1/_2$ Atm. Druck) bis 3300 Å verfolgen. Fig. 1 stellt eine Aufnahmeserie mit 70 cm Schichtdicke und den Drucken 15, 35, 74, 164, 360, 720, 1670, 3250 und 6080 mm dar.

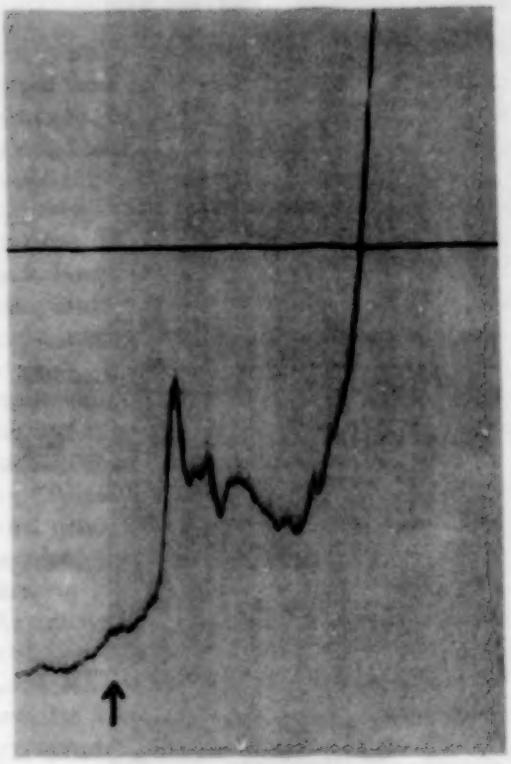


Fig. 2.

Nach kurzen Wellen hin schneidet die Absorption zunächst sehr scharf mit der Resonanzlinie ab, erst bei sehr hohen Drucken macht sich eine schwache Ausdehnung nach kürzeren Wellenlängen hin um einige Ångström bemerkbar.

Die Rolle, die die Molekülbildung im angeregten Zustand und das Auftreten von Quasimolekülen, d. h. Stoßzuständen im Normalzustand spielt, wurde zuerst von Franck u. a.[3]) erkannt. Auf Grund des Franck-Condon-Prinzips ist die ausgesprochen einseitige Ausdehnung der Absorption zweifellos so zu erklären, wie es für die Singulett-Resonanzlinien von Cd, Zn und Hg zuerst von Winans[4]) vorgeschlagen wurde: Da das angeregte Hg-Atom im Gegensatz zum normalen einer stabilen Molekülbildung fähig ist, führt die Absorption von den Umkehrpunkten C, D, ... (Fig. 3) zweier im Stoß begriffener Atome wegen der Gültigkeit des Franck-Condonschen Prinzips zu Endzuständen C', D', ..., die tiefer liegen als das Niveau der getrennten Atome. Die Existenz von diskreten Schwingungsniveauszuständen im angeregten Zustand führt[5]) zum Auftreten der von Lord

[1]) Lord Rayleigh, Nature **127**, 125, 1931.
[2]) H. Hulubei, C. R. **193**, 154, 1931.
[3]) Vgl. z. B. M. Born u. J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.
[4]) I. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929.
[5]) I. G. Winans, l. c.; H. Kuhn, l. c. I und II.

Rayleigh[1]) beobachteten Fluktuationen im Absorptionsspektrum (vgl. Fig. 1). Daß dagegen die von Winans gegebene Erklärung der Ausdehnung nach kurzen Wellen hin, die an den Singulettlinien beobachtet wird, unrichtig ist und damit auch die darauf beruhende Bestimmung der Dissoziationswärme der Moleküle Hg_2, Cd_2, Zn_2, wurde schon l. c. II ausgeführt. Besonders einleuchtend zeigt das die Betrachtung der an die Linie 2536 anschließenden Absorption (Fig. 1), die eine Kantenbildung unmittelbar an der Linie zeigt, so daß sich nach dem Winansschen Verfahren eine Dissoziationswärme von höchstens $^1/_{300}$ Volt ergeben würde. Vielmehr muß man außer II noch mindestens eine weitere Kurve III annehmen, die im wesentlichen wie I eine durch van der Waals-Kräfte modifizierte Abstoßungskurve darstellt[2]). Zufällige Lage und Verlauf von III im Vergleich zu I ergeben dann entweder eine Ausdehnung der Absorption nach kurzen Wellen mit Kantenbildung (l. c. II, Fig. 3) oder Ausdehnung nach langen Wellen hin und Kantenbildung an der Linie selbst. Allgemein dürfte es eher möglich sein, aus den experimentellen Befunden der Spektren die Lage und Form der Potentialkurven zu erschließen als umgekehrt aus der Theorie diese Feinheiten der Potentialkurven und damit das Spektrum zu erklären.

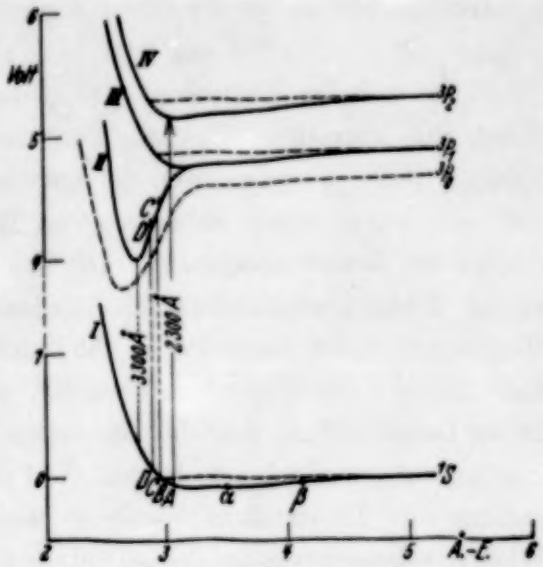


Fig. 3.

Um sichere, experimentelle Grundlagen für diese Deutung des Absorptionsspektrums zu gewinnen, wurde in dem ganzen Absorptionsgebiet von 2536 bis 3300 Å die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur untersucht. Damit ist es möglich, auf die Energie des Anfangszustandes der Absorption zu schließen.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle zur Erzeugung des Kontinuums diente ein wassergekühltes Wasserstoff-Entladungsrohr, das mit 0,37 Amp. betrieben wurde; der Spektrograph war ein Zweiprismen-Steinheil-Apparat

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 702, 1927.

[2]) Auch theoretisch sind natürlich mehrere zu dem Atomzustand $^3P_1$ führende Kurven zu erwarten.

(Type QC) mit einer Brennweite von 80 cm und einer Dispersion von etwa 5 Å/mm im Gebiet 2500 Å. Als Absorptionsgefäß wurde teilweise ein Quarzrohr von 70 cm Länge, teilweise eines von 13 cm Länge benutzt. Die Wandstärke von 2 bis 3 mm ließ hohe Drucke (es wurden bis $13^1/_2$ Atm. erzeugt) zu. Vor der Füllung wurde das Quarzrohr mehrere Stunden unter ständigem Pumpen auf 1200° erhitzt, nach Erkalten wurde das Quecksilber hineindestilliert und das Rohr schnell abgeschmolzen. Das Rohr befand sich in einem Platinofen, ein langes, umgebogenes Ansatzrohr zur Regulierung des Dampfdruckes ragte in einen zweiten, kleineren Ofen hinein, der unmittelbar an die Verschlußplatte des Platinofens angesetzt war. Besondere Sorgfalt wurde auf die Einstellung und Messung der Temperaturen verwandt. Dadurch, daß der Platinofen stets heißer als der Ansatzofen war, sowie durch eine abgestufte Wicklung des Ansatzofens, wurde erreicht, daß die kälteste Stelle stets das Ende des Ansatzrohres war. Daß das wirklich der Fall war, wurde durch Anbringen von Thermoelementen an verschiedenen Stellen des Rohres festgestellt. Die Temperatur im Platinofen wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen und mit einem Wannerpyrometer kontrolliert. Die damit erzielte Genauigkeit ist weitaus hinreichend. Ein Fehler von etwa 50°, wie er etwa durch den Gradienten in der Längsrichtung des Ofens entstehen könnte, würde keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse haben. Viel genauer mußte natürlich die Temperatur des Ansatzrohres bestimmt werden. Hierzu diente ein Platin-Widerstandsthermometer, dessen Spirale sich unmittelbar neben dem Quarzrohr an der Stelle des Quecksilberspiegels befand. Der maximal mögliche Fehler bei dieser Temperaturmessung beträgt 1°.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurden stets auf demselben Film zwei Aufnahmen bei tiefer Temperatur (etwa 500° C) und zwei Aufnahmen bei hoher Temperatur (etwa 1150° C) gemacht. Um dabei die gleiche Dichte zu erhalten, wurde der Druck bei der letzteren Aufnahme im Verhältnis der absoluten Temperaturen erhöht.

Ergebnisse. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Bande 2540 Å. Sie wurde von Franck und Grotrian und genauer von Koernicke[1]) untersucht. Diese Autoren berechneten aus der Schwächung der Bande mit steigender Temperatur die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls zu 1,4 kcal. Da mit der beschriebenen Apparatur wegen der größeren Dispersion und der besseren Konstanz der Lichtquelle eine größere Genauigkeit zu erwarten war, wurde diese Messung wiederholt. Um von allen Unsicherheiten frei

[1]) E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

zu sein, die durch Schwärzungsgesetz, Absorptionsgesetz und Photometerfunktion entstehen, wurde folgendes Verfahren angewandt: Es wurde bei der Aufnahme bei hoher Temperatur die Dampfdichte schrittweise gesteigert, so daß die Schwächung infolge Temperaturerhöhung durch Druckzunahme kompensiert wurde. Die einzige Unsicherheit besteht darin, daß die Gestalt der Bande etwas von der Temperatur abhängt, da die Kante stärker geschwächt wird als der mittlere Teil. Offenbar wird also die Kante durch die Moleküle kleinster Schwingungsenergie erzeugt. Einen obersten Grenzwert wird man dadurch erhalten, daß man bei der hohen Temperatur den Druck soweit steigert, daß die Kante gleiche Intensität und die übrige Bande größere Intensität erhält als bei niedriger Temperatur. Diesen Fall geben die in Fig. 4 reproduzierten Photometerkurven wieder (Kurve I $p = 6{,}8$ mm, $t = 385^0$ C, Kurve II $p = 17{,}8$ mm, $t = 1025^0$ C). Entsprechend findet man eine untere Grenze, wenn die Kurve hoher Temperatur ganz unterhalb der Kurve tiefer Temperatur liegt. Benutzt man zur Ausrechnung die bei Koernicke gegebenen Formeln und setzt darin die Absorptionen für beide Aufnahmen gleich, so erhält man

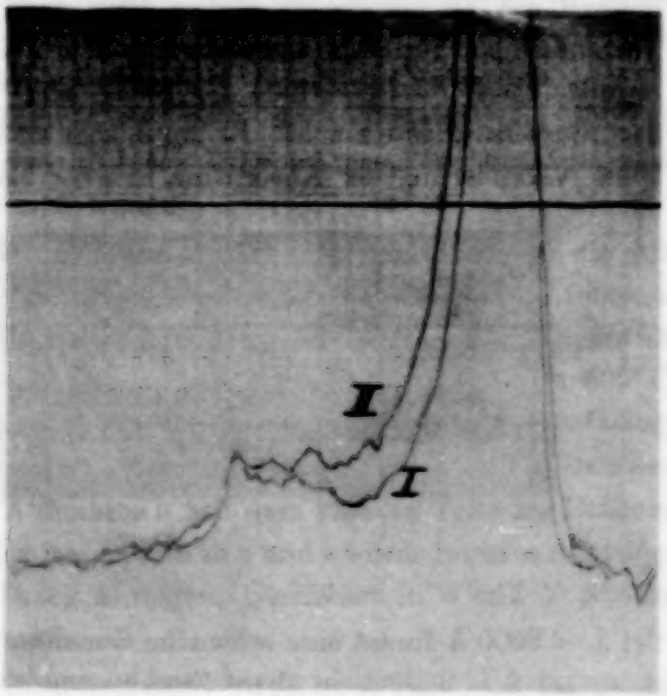


Fig. 4.

$$U_0 = R \cdot \frac{{}^{10}\log\left[\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^2\right]}{0{,}434 \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}.$$

Das liefert als oberen Grenzwert (Fall der Fig. 4) 2,3 kcal, als untere Grenze ($p_1 = 6{,}8$ mm, $t_1 = 385^0$ C, $p_2 = 14{,}5$ mm, $t_2 = 1025^0$ C) den Wert 1,3 kcal. Als wahrscheinlichsten Wert findet man durch Interpolation 1,6 kcal. Das Ergebnis ist also eine Bestätigung der Koernickeschen Messung.

da die Abweichung innerhalb der Fehlermöglichkeiten liegt. Der aus der Konvergenz der Fluktuationen gefolgerte Wert[1]) von 1 kcal $\pm$ 50% ist gerade noch damit vereinbar, da sich die Fehlergrenzen überschneiden, und ebenfalls der von London[2]) aus dem Verlauf der Polarisationskraft geschätzte Wert von 2 kcal. Völlig unvereinbar damit ist jedenfalls der von Winans[3]) nach der oben kritisierten Methode gefundene Wert von 3,5 kcal, und vielmehr natürlich noch der Mrozowskische Wert von 17 kcal.

2. *Temperaturabhängigkeit des Kontinuums.* Durch schrittweise Erhöhung des Dampfdruckes wurde dann nach dem vorhin beschriebenen Verfahren das Verhalten der verschiedenen Teile des Kontinuums von der unmittelbaren Nachbarschaft der Bande 2540 bis 3300 Å gegen Erhöhung der Temperatur untersucht. Es ergab sich dabei, daß von 2540 bis 2900 Å keine Veränderung der Absorption mit der Temperatur festzustellen war.

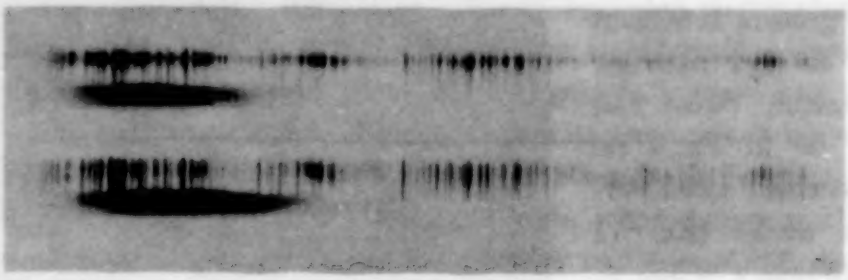


Fig. 5.

Bei $\lambda = 3000$ Å findet eine schwache Zunahme mit steigender Temperatur statt, bei $\lambda = 3300$ Å ist diese Zunahme sehr deutlich geworden. Fig. 5 zeigt dieses Gebiet des Absorptionsspektrums a) bei 580° C und 8 Atm. Druck, b) bei 1150° C und 13 Atm. Druck, also bei etwa gleicher Dampfdichte. Um ein Maß für diese Zunahme der Absorption zu erhalten, wurde ausprobiert, welche Druckzunahme erforderlich ist, um bei 580° C die gleiche Zunahme der Absorption zu erzeugen. Dies war bei etwa 11 Atm. der Fall. Daraus ergibt sich (s. weiter unten), daß die Temperatursteigerung von 580 auf 1150° eine Verstärkung der Absorption um das zweifache hervorruft.

In dem gleichen Sinne beeinflußt die Temperaturerhöhung noch einen anderen Teil des Spektrums: Das Absorptionsgebiet beginnt sich nach kurzen Wellenlängen hin auszudehnen. Dieser Effekt erstreckt sich nur

[1]) l. c. II.
[2]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.
[3]) I. G. Winans, Phys. Rev. **37**, 897, 1931.

über wenige Ångströmeinheiten, ist aber wegen der sehr schroffen Grenze der Absorption deutlich erkennbar.

3. Das Verhalten der Intensitätsfluktuationen. Wie erwähnt, ist das Kontinuum nicht strukturlos, sondern zeigt fast in seinem ganzen Gebiet Fluktuationen (vgl. Fig. 1), die durch Kombination eines kontinuierlichen Termgebietes mit einem Gebiet diskreter Schwingungsterme zustandekommen. L. c. I wurde gezeigt, welche Rolle die Rotationsenergie bei derartigen Fluktuationen spielt: Steigende Rotationsenergie, d. h. steigende Temperatur, verursacht eine Verbreiterung, also Verwaschung der Fluktuationen. Sie entspricht der bekannten Ausbreitung der Intensität von der Kante einer gewöhnlichen Bande über die ganze Bande hin.

Bei den Quecksilberfluktuationen war diese Verbreiterung deutlich beobachtbar, so daß bei den höchsten Temperaturen die Fluktuationen nur noch schlecht zu erkennen waren.

4. Druckabhängigkeit des Kontinuums. Um festzustellen, ob die Absorption linear oder quadratisch mit dem Druck wächst, wurde folgende Versuchsreihe ausgeführt: Es wurde eine Aufnahme a mit einem Quarzrohr von 13 cm Länge und 3 Atm. Druck (bei einer Temperatur von 600° C) gemacht, alsdann mit einem Rohr von 70 cm, also der 5,4fachen Länge bei gleicher Temperatur eine Aufnahme b mit dem 5,4ten Teile des Druckes, also mit 420 mm, und eine Aufnahme b' mit dem $\sqrt{5{,}4}$ten Teile des Druckes, also 1000 mm. Gleichheit der Absorption in a und b würde lineares Ansteigen der Absorption mit dem Druck anzeigen, Gleichheit in a und b' Anstieg mit dem Quadrat des Druckes.

Tatsächlich ergab sich durch Ausführung derartiger Versuchsreihen mit verschiedenen Anfangsdrucken, d. h. in verschiedenen Spektralgebieten, völlige Gleichheit von a und b' und völlige Verschiedenheit von a und b. Der Absorptionskoeffizient wächst also in dem ganzen Spektralgebiet mit dem Quadrat des Dampfdruckes.

5. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge. Sie wurde innerhalb des Kontinuums auf folgende Weise gemessen: In der in Fig. 1 wiedergegebenen Aufnahmenserie wurden für jeden der Drucke

Tabelle 1.

λ	α	λ	α
2544 Å	1,82	2785 Å	0,003 9
2554	0,37	2935	0,001 0
2574	0,077	3100	0,000 27
2628	0,019	3250	0,000 10

p_1, p_2, ... die Wellenlänge λ_1, λ_2, ... bestimmt, bei der gerade noch eine Schwärzung der Platte bemerkbar ist. Da hart arbeitende Platten verwandt wurden, gab dieses an sich grobe Verfahren hinreichend reproduzierbare Werte. Da (s. oben) die quadratische Druckabhängigkeit festgestellt war, liefern $1/p_1^2$, $1/p_2^2$, ... die relativen Absorptionskoeffizienten α für die Wellenlängen λ_1, λ_2, ... Sie sind in Tabelle 1 angegeben.

Deutung der Resultate. Im Anschluß an die eingangs erwähnte Vorstellung, die man sich von dem Potentialverlauf im Hg_2-Molekül zu machen hat (vgl. Fig. 3), lassen sich die geschilderten Beobachtungen ohne Schwierigkeit verstehen. Der qualitative Kurvenverlauf für den Normalzustand enthält dabei keine hypothetische Voraussetzung. Er folgt allein aus der Tatsache, daß Quecksilberdampf im wesentlichen einatomig ist und aus der Existenz der van der Waalsschen Kräfte. Annahme ist nur, daß zu dem System $^1S + {}^3P_1$ der getrennten Atome wenigstens zwei Potentialkurven existieren, die mit dem Grundzustand kombinieren, und von denen die eine eine Anziehungskurve, die andere eine Abstoßungskurve ist. Die Existenz beider Kurven folgt fast zwangsläufig aus den Spektren. Bei großen Abständen werden beide, wie wohl fast alle Potentialkurven überhaupt, Anziehung durch Polarisationskräfte ergeben. Ob noch weitere kombinationsfähige Kurven möglich sind, soll hier nicht diskutiert werden, da es prinzipiell nichts ändert und nur eine Aufspaltung bedeuten würde. Die zu $^3P_0$ führenden Zustände kombinieren, wenigstens bei größeren Kernabständen, schwächer mit dem Grundzustand (vgl. l. c. II), so daß sie außer Betracht bleiben können.

Bei niedrigeren Drucken wird vor allem das Gebiet des Potentialminimums (rechts von *C*) merklich bevölkert sein. Der zuerst auftretenden Absorption, d. h. der Bande 2540^0, wird man daher diesen echten Molekülzustand als Anfangszustand zuschreiben. Die Struktur der Bande und ihr Auftreten in Emission legt es nahe, daß als ihr Endzuzustand vor allem die Kurve III fungiert. Da sie einen ähnlichen Verlauf wie I hat, wird nach dem Franck-Condonschen Prinzip die Lage der Bande dicht neben der Linie und die langwellige Kante verständlich, die danach als Kopf einer Bandengruppe aufzufassen wäre. Daraus folgt die Schwächung der Bande mit steigender Temperatur bzw. die Berechtigung, aus dem Grade der Abnahme auf die Dissoziationswärme zu schließen.

Mit steigender Dichte werden mehr und mehr die Zustände positiver Energie (links von *C*) bevölkert werden. Sie stellen den Zustand des elastischen Stoßes zweier Hg-Atome dar, was etwa mit dem früher von Born und Franck geprägten Begriff des „Quasimoleküls" zusammenfällt. Die

Häufigkeiten dieser Zustände mit den Energien E werden in erster Näherung durch den gaskinetischen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit der Relativenergie E zweier Atome gegeben sein:

$$N = A \cdot E \cdot \sqrt{\frac{1}{T}}^{3} \cdot e^{-\frac{E}{kT}}. \qquad (1)$$

Das ergibt für kleine E (in der Nähe der mittleren Relativenergie) eine geringe Abnahme der Häufigkeit mit der Temperatur, für größere E eine Zunahme. Bei konstanter Temperatur muß die Zahl dieser „Quasimoleküle", wie die der echten, mit dem Quadrat des Druckes wachsen.

Die Kombination dieser Zustände zu der Kurve III wird eine Absorption in unmittelbarer Nähe der Linie 2536 erzeugen, der Übergang zu II eine Absorption, die sich nach langen Wellen hin erstreckt, und zwar so, daß jeder Wellenlänge ein bestimmtes E zugehört. Die langwelligste Absorption wird durch die energiereichsten Moleküle hervorgerufen. Damit stehen die Beobachtungen in Einklang: Vor allem können wir als unmittelbaren Beweis für die Natur des Anfangszustandes als eines Nichtmolekülzustandes das Verhalten des langwelligen Endes (Anfangszustände mit großen E) der Absorption ansehen: Die Zunahme mit dem Quadrat des Druckes zeigt, daß zwei Atome an der Absorption beteiligt sind, die Zunahme mit der Temperatur, daß die Energie des Gebildes positiv ist. In dem Zwischengebiet (kleine E-Werte), das etwa von 2900 bis 2540 Å zu rechnen ist, muß die Zunahme mit der Temperatur allmählich in eine geringe Abnahme übergehen. Gerade das zeigt das Experiment: Bei 3300 Å starke Zunahme mit der Temperatur, bei 3000 Å sehr geringe Zunahme mit der Temperatur, bei 2900 bis 2540 Å keine merkbare Änderung bei Temperatursteigerung.

Aus dem Grade der Zunahme der Absorption bei 3300 Å läßt sich nach Gleichung (1) näherungsweise die Energie E des Anfangszustandes dieser Absorption berechnen. Dieser Wert ist insofern von Interesse, als er zugleich den Endzustand der Emissionsbande bei 3300 Å darstellt[1]), die von dem Potentialminimum der oberen Kurve ausgeht. Die Ausrechnung liefert $E = 6{,}2$ kcal $= 0{,}27$ Volt. Damit läßt sich die Dissoziationswärme des Zustandes II durch Subtraktion dieses Betrages und des $h\nu$-Betrages der Wellenlänge 3300 Å von dem $h\nu$-Betrag der Linie 2536 Å berechnen. Das liefert $D_{II} = 4{,}86 - 3{,}75 - 0{,}27 = 0{,}84$ Volt. Unter Benutzung dieser Energiedaten ist Fig. 3 gezeichnet, außerdem unter Benutzung

[1]) H. Kuhn, l. c. II.

der Abschätzungen im folgenden Teil dieser Arbeit, so daß die Figur halbquantitativen Charakter erhält.

Auch die Ausdehnung der Absorption nach kurzen Wellen hin über die Resonanzlinie hinaus ist gut verständlich. Die Zunahme dieser Absorption mit steigender Temperatur beweist, daß die Molekülzustände mit großem E (links in Fig. 3) den Anfangszustand bilden müssen. Wir müssen sie daher den Übergängen I → III zuschreiben. Da die Kurven I und III in diesem Gebiet schon ziemlich steil sind, gilt das Franck-Condon-Prinzip nicht mehr scharf (in dem Übergang I → II sind an dieser Stelle — $\lambda > 3000$ Å — keine Fluktuationen mehr zu beobachten), die Übergänge I → III sind also hier in ihrer Frequenz nicht mehr scharf begrenzt.

Ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der Absorption bestimmter Wellenlänge durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz gegeben ist, muß auch der Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der Temperatur aus der Häufigkeit der Anfangszustände bestimmter Stoßenergie E berechenbar sein. Setzen wir den Absorptionskoeffizienten α als Funktion von E proportional der Häufigkeit der Stoßzustände mit der Energie E, so wird

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= A \cdot E \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \\ \log \alpha &= C + 0{,}434 \cdot \log E - 0{,}434 \cdot \frac{E}{kT} \cdot \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Setzt man als Näherung die Wellenzahl ν im Spektrum proportional der Energie E, d. h. nähert man die Kurven I und II (Fig. 3) durch Gerade an, wobei $\frac{dE}{d\nu}$ aus den Neigungen von I und II zu 0,31 gefunden wird[1]), und vernachlässigt man in (2) das logarithmische Glied, so wird $\log \alpha$ als Funktion von ν durch eine Gerade

$$\log \alpha = C' - 0{,}434 \cdot 0{,}31 \cdot \frac{\nu}{kT}$$

dargestellt, deren Steigung den Wert $-\frac{0{,}19}{T}$ haben muß, wenn ν in cm^{-1} gerechnet wird. Für $T = 800^0$ abs. liefert das die Steigung $\frac{2{,}4}{10\,000}$. In Fig. 6 sind die Logarithmen der oben gefundenen, experimentellen α-Werte gegen die Wellenzahlen aufgetragen. Man erkennt deutlich die Geradlinigkeit, d. h. den exponentiellen Verlauf von α, von 38000 bis

[1]) In den Formeln ist stets ν in den gleichen Einheiten wie E und k, und zwar in cm^{-1}, gemessen.

31000 cm^{-1}. Für die Neigung findet man aus der Figur $\frac{3{,}2}{10000}$, was mit dem theoretisch berechneten Wert $\frac{2{,}4}{10000}$ hinreichend übereinstimmt. Damit ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Deutung des Kontinuums und damit auch der Deutung der Fluktuationen, die dieses Kontinuum zeigt, gegeben.

Der schroffe Anstieg der Absorption für $\nu > 38000\ cm^{-1}$ ist ebenfalls nach der Fig. 3 zu erwarten: Es ist die von dem Übergang I → III herrührende Absorption, die durch den gleichsinnigen Verlauf der Kurven I und III auf ein schmales Wellenlängengebiet zusammengedrängt ist.

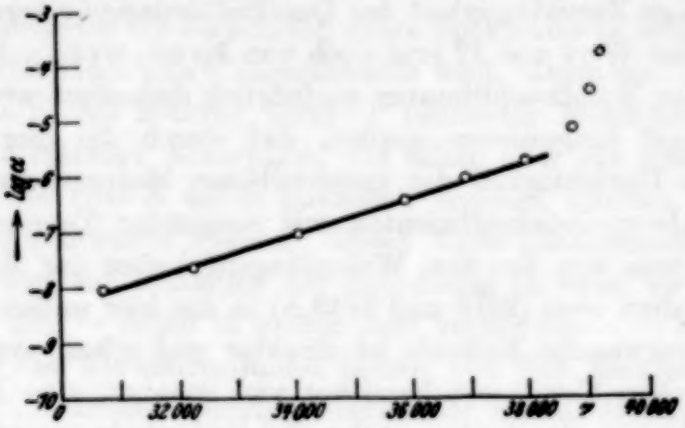


Fig. 6.

Bisher wurde stets angenommen, daß die Stöße zentral erfolgen. Läßt man auch nichtzentrale Stöße zu, also Impulsmomente der Stoßpartner, so ändert sich qualitativ nichts, quantitativ nicht viel. Das zeigt folgende Überlegung[1]): Das Impulsmoment kann sich bei Strahlung nur um ± 1 Quant ändern, also äußerst wenig. Da sich außerdem nach Franck-Condon der Radius nur wenig ändert, bleibt auch die tangentielle Komponente der Geschwindigkeit fast ungeändert. Es dürfte daher keine schlechte Näherung für diese Betrachtungen sein, alle Stöße als zentral zu behandeln.

In experimenteller Hinsicht ist noch darauf hinzuweisen, daß eine Verfälschung der beobachteten Effekte durch Verunreinigungen trotz der hohen Temperaturen ausgeschlossen erscheint, einmal, weil durch das Verfahren bei der Füllung des Rohres wenigstens alle leichter flüchtigen Substanzen sicher entfernt wurden (nur geringe Beimengungen von Cadmium und Silber waren durch Zufall vorhanden), vor allem aber zeigt die Druckabhängigkeit die Zugehörigkeit der Spektren (auch der in Teil II behandelten)

[1]) Vgl. l. c. I, S. 467.

zum Quecksilber. Die Spektren zeigten nirgends Andeutungen von Banden anderer Substanzen.

Von Mrozowski[1]) wurde die Dissoziationswärme des Hg_2-Moleküls zu 17 kcal bestimmt und darauf basierend wurde ein Schema von Zuordnungen für die verschiedenen Banden gegeben. Schon früher wurde gezeigt, daß bei richtiger Deutung der Fluktuationen die aus den Spektren entnommenen Daten die richtige Größenordnung der Dissoziationswärme liefern[2]). Gegen die Mrozowskische Bestimmung der Dissoziationswärme aus der Messung der Absorption mittels einer Fluoreszenzmethode konnte bisher nur eingewandt werden, daß das Resultat unmöglich ist, da es praktisch vollständige Zweiatomigkeit des Quecksilberdampfes fordern würde[3]). Da trotzdem der Wert von 17 kcal noch von Mrozowski aufrechterhalten wird und in der Handbuchliteratur ausführlich diskutiert wird[4]), soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß durch die hier mitgeteilten Messungen die Unrichtigkeit des unmittelbaren Meßergebnisses, des Verhaltens des Absorptionskoeffizienten mit steigender Temperatur, sichergestellt ist. Denn von den drei Wellenlängengebieten der Messungen von Mrozowski fallen zwei (2573 und 2749 Å) in das hier untersuchte Gebiet. Die von uns verwandte Methode ist direkter und schon wegen des etwa fünfmal so großen Temperaturbereiches viel genauer, eine Dissoziationswärme des Anfangszustandes von auch nur 3 kcal würde eine weit außerhalb der Fehlermöglichkeit liegende Abnahme der Absorption ergeben haben. Die Frage nach der Deutung der Messungen von Mrozowski ist damit auf die Frage zurückgeführt, auf welche Weise die von ihm benutzte, indirekte Fluoreszenzmethode falsche Werte für den Absorptionskoeffizienten liefern konnte. Die verschiedenen dafür bestehenden Möglichkeiten sollen natürlich hier nicht diskutiert werden.

II. Das Absorptionsgebiet bei 2300 Å.

Erst bei viel höheren Dampfdichten als die Bande 2540 Å erscheint die nächstkurzwelligere Absorption, die vor allem von Lord Rayleigh[5])

---

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928; **55**, 338, 1929; **60**, 410, 1930.

[2]) H. Kuhn, l. c. I und II.

[3]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 632, 1930.

[4]) W. Weizel, Handb. d. Experimentalphys., Ergänzungsband I, S. 283—288. Die dort ausgeführte Berechnung der Häufigkeit der Stoßzustände kann nicht auf die voranstehenden Beobachtungen angewandt werden, da die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge nur durch Atome bestimmter Relativenergie erzeugt wird. Nur die Häufigkeit dieser Atompaare, nicht aber ihre Stoßdauer und ihr Wirkungsquerschnitt, hängt daher von der Temperatur ab.

[5]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 702, 1927.

untersucht worden ist. Da sie das einzige bekannte System wirklicher Bandkantenzüge im Quecksilber darstellt, sollte versucht werden, durch eine Oszillationsanalyse genauere Daten, vor allem die Schwingungsquanten des Grundzustandes, zu erhalten. Da hierzu die verfügbare spektrale Auflösung nicht vollständig hinreichte, wurden nur einige Anhaltspunkte und ein qualitatives Verständnis des Spektrums gewonnen. Diese Ergebnisse sollen im folgenden daher nur kurz mitgeteilt werden.

Charakteristisch für das Spektrum ist erstens die geringe Übergangswahrscheinlichkeit, die weniger als $^1/_{100}$ derjenigen der Bande 2540 betragen dürfte, zweitens die geringe spektrale Ausdehnung. Beides spricht vollkommen eindeutig für die Zuordnung dieses Spektrums zu dem $^3P_2$-Zustand, wie sie z. B. von Hamada[1]) angenommen wird. Denn ein Übergang nach einem zu dem nächst höheren Term ^1P führenden Molekülzustand müßte zweifellos eine stärkere Absorption, vor allem aber ein System, das sich bis zu der Linie 1849 Å selbst ausdehnt, ergeben, ähnlich etwa wie das zum $^3P_1$-Term gehörende System. Dieser Nicht-Zusammenhang mit einer Atomlinie zwingt zur Annahme der Zuordnung zu einer verbotenen Linie (vgl. Fig. 3). Die — sicher in großer Zahl vorhandenen — hohen Schwingungsniveaus des Normalzustandes liefern von den kernfernen Umkehrpunkten α, β, ... keine Übergänge merklicher Intensität nach IV, sie verhalten sich fast wie freie Atome. Da es unter geeigneten Bedingungen gelang, die von Lord Rayleigh entdeckte Kantenstruktur klarer zu erhalten als es anscheinend bei Lord Rayleigh der Fall war, und da infolgedessen auch die Ausmessung genauer sein dürfte, sind die Meßergebnisse in Tabelle 2 wiedergegeben. Sie stimmen im wesentlichen mit denen von Lord Rayleigh überein. Die Relativgenauigkeit der Wellenlängen beträgt etwa 0,05 Å, nach kurzen Wellen hin nimmt sie ab.

Es ergab sich: a) Die bei geringer Auflösung allein erkennbaren Fluktuationen sind nicht ein überlagertes, diffuses Spektrum, sondern sie stellen Intensitätsschwankungen in dem scharfen Kantenspektrum dar. Nur das langwellige stärkste Maximum ist an seinem langwelligen Ende strukturlos.

b) Die in der anscheinend äquidistanten Kantenfolge beobachteten beiden Lücken von etwa dem doppelten Abstand sind reell. Es gelang nicht, Banden darin zu entdecken.

c) Die Messung zeigt, daß die Banden auch sonst nicht äquidistant sind. Die zu großen Differenzen zwischen den Banden 42934,6 und

[1]) H. Hamada, Phil. Mag. **12**, 50, 1931.

Tabelle 2.

λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$	λ	ν_{vac}	$\Delta\nu$
2341,50	42 694,6		2324,50	43 006,8	
		18,6			17,7
2340,48	42 713,2		2323,54	43 024,5	
		18,2			18,8
2339,48	42 731,4		2322,53	43 043,3	
		18,4			17,4
2338,47	42 749,8		2321,59	43 060,7	
		20,0			17,3
2337,38	42 769,8		2320,66	43 078,0	
		18,0			16,7
2336,40	42 787,8		2319,76	43 094,7	
		18,7			16,5
2335,38	42 806,5		2318,87	43 111,2	
		18,5			18,5
2334,37	42 825,0		2317,87	43 129,7	
		19,0			18,4
2333,33	42 844,0		2316,89	43 148,1	
		36,8			15,9
2331,33	42 880,8		2316,03	43 164,0	
		36,4			18,7
2329,35	42 917,2		2315,03	43 182,7	
		17,4			15,0
2328,41	42 934,6		2314,23	43 197,7	
		19,3			18,2
2327,36	42 953,9		2313,25	43 215,9	
		17,0			13,8
2326,44	42 970,9		2312,51	43 229,7	
		19,5			18,2
2325,39	42 990,4		2311,54	43 247,9	
		16,4			

42 953,9 cm^{-1} und zwischen 42 970,9 und 42 990,4 cm^{-1} sind z. B., wie auch das Photogramm ergibt, außerhalb der Meßfehler. Es kann sich also bei den Banden nicht, wie es Lord Rayleigh annahm, um eine einzige Serie handeln.

d) Die Banden werden nach Ausweis der Photometerkurve nach kurzen Wellen hin unscharf, während die langwelligsten, starken Banden äußerst scharf sind.

e) Erhöhung der Temperaturen bei gleichbleibender Dichte bewirkte erstens eine geringe, aber deutliche Ausdehnung der kontinuierlichen, langwelligen Grenze nach langen Wellen hin; zweitens eine Schwächung der Banden, die schätzungsweise ebenso stark war wie die an der Bande 2540 Å beobachtete Schwächung. Gleichzeitig werden die Banden sehr unscharf.

Das führt fast zwangsläufig bei Anwendung des Franck-Condon-Prinzips zu der zu durch den Kurvenverlauf in Fig. 1 wiedergegebenen Auffassung: Die ersten scharfen Banden müssen eine Kombination zwischen niedrigen Schwingungsquanten des Grundzustandes und niedrigen Schwingungsquanten des Anregungszustandes darstellen, denn anderenfalls würde die Schwingungs-Isotopieaufspaltung eine viel geringere Schärfe bedingen, wie man leicht abschätzen kann. Abschattierung der Banden nach Violett und spektrale Lage zeigen, daß IV eine etwa doppelt so große Dissoziationswärme hat wie I (also $D_{IV} \approx 0{,}1$ Volt) und daß das Minimum von IV bei kleineren Abständen liegt als das von I. Danach hätte man das Spektrum, wie schon früher vermutet[1]), als eine Reihe von kurzen Serien aufzufassen,

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften **16**, 352, 1928.

da infolge des Franck-Condon-Prinzips ein Schwingungsterm von IV wegen der Flachheit von I nur mit wenigen Schwingungstermen von I kombinieren kann. Die Frage, ob diese Serien nebeneinander gelagert oder ineinander geschoben sind, dürfte eher im Sinne der letzteren Möglichkeit entschieden werden. Dafür spricht einmal die Erwartung, daß die Schwingungsquanten von I und IV nicht allzu verschieden groß sein werden, weiterhin der experimentelle Grund, daß die beobachteten Frequenzdifferenzen von etwa 18 cm^{-1} offenbar unregelmäßig sind. Vor allem aber sprechen die beiden nebeneinanderliegenden Lücken von 36 cm^{-1} dafür, daß es sich um eine Ineinanderschachtelung von Serien mit etwa dieser Schrittweite handelt und daß das Schwingungsquant des Grundzustandes nicht etwa wie früher vermutet[1]), 20 cm^{-1}, sondern etwa 36 cm^{-1} beträgt. Sicherheit kann natürlich nur eine vollständige Schwingungsquantenanalyse bringen, die nur bei größerer Dispersion möglich ist.

Um theoretisch die Größenordnung und den Verlauf der Schwingungsquanten von Hg_2 abzuschätzen, wurde folgendes halb empirisches Verfahren angewandt: Das Anziehungspotential zweier Hg-Atome in großem Abstand ist von London[2]) aus den Dispersions-f-Werten zu $E = -159/R^6$ Volt (R in Å) berechnet worden. Von dem Abstoßungspotential weiß man nur, daß es verhältnismäßig schroff verläuft und die Form $a \cdot e^{-b \cdot R}$ hat. Bestimmt man a und b durch die Forderungen, daß die Zusammensetzung der beiden Potentiale erstens die bekannte Dissoziationswärme, zweitens den als ungefähr bekannt angenommenen Minimumabstand liefert, so lassen sich daraus die Schwingungsquanten graphisch, etwa nach der Methode von Oldenberg[3]), ermitteln. Leider ist der Kernabstand des Minimums nur ungenau bekannt. Gaskinetische Daten dürften, da sie anscheinend nur für kleine Stoßenergien vorhanden sind, einen zu großen Abstand liefern, da schon die Polarisationskräfte starke Ablenkungen hervorrufen und einen zu großen Wirkungsquerschnitt vortäuschen. Ungefähr die richtige Größe dürfte der Atomabstand im festen und flüssigen Metall liefern. Denn daß die Verdampfungswärme des Quecksilbers, d. h. die Arbeit der Ablösung von den zwölf Nachbaratomen der tetraedrischen Packung, etwa das zehnfache der Dissoziationswärme von Hg_2 beträgt, spricht, ebenso wie die geringe Leitfähigkeit, für die schon von Lennard Jones[4]) ausgesprochene Vermutung, daß der Zusammenhalt im Metall wesentlich

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften, l. c.
[2]) F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.
[3]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.
[4]) J. E. Lennard Jones, Proc. Phys. Soc. **43**, 481, 1931.

durch Polarisationskräfte bedingt ist. Ein Wert von $R_0 = 3{,}1$ Å liefert auf diese Weise das Schwingungsquant 25 cm^{-1}, ein Wert von 3,3 Å das Schwingungsquant 35 cm^{-1}. Eine Entscheidung zwischen den beiden oben diskutierten Möglichkeiten von 18 und 36 cm^{-1} ließe sich fällen, sobald zuverlässige gaskinetische Daten für hohe Temperaturen vorlägen. Größere Realität hat dagegen der Verlauf der Konvergenz, da er nur wenig von der steilen Abstoßungskurve beeinflußt wird. Da über Schwingungsquanten von Polarisationsmolekülen noch keine experimentellen Daten vorliegen, wurden einige Schwingungsquanten nach obiger Methode berechnet. Die $\Delta\nu$-Kurve zeigt eine normale, lineare Konvergenz.

Die Zunahme der Absorption am langwelligen Ende des Spektrums mit der Temperatur ist offenbar durch Anfangszustände positiver Energie (vgl. Teil I) zu erklären. Das Unscharfwerden nach kurzen Wellen hin ist auf den Isotopeneffekt zurückzuführen, der mit zunehmender Oszillation anwächst.

Erwähnt sei noch, daß auf einigen Aufnahmen die verbotene Linie 2269,8 Å in Absorption schwach auftrat.

Nach noch kürzeren Wellenlängen hin wurde die Untersuchung nicht ausgedehnt. Es wurde nur qualitativ das Auftreten der nächstkurzwelligeren Absorption[1]) festgestellt, die man wohl mit Hamada (l. c.) einem zum ^1P-Term führenden Zustand zuordnen muß. Da dieses Gebiet einen flachen Abfall des Absorptionskoeffizienten nach langen Wellenlängen zeigt, erstreckt es sich bei hohen Drucken, wie in Fig. 1 zu sehen ist, über das Gebiet bei 2300 Å hinweg bis an die Linie 2537 heran.

Schließlich soll betont werden, daß das Verständnis aller wesentlichen Züge des Bandenspektrums des Quecksilbers in Absorption und Emission keineswegs besondere Schwierigkeiten bietet, wie oft behauptet wird, wenn auch natürlich noch manche Einzelfragen zu lösen sind. Das gleiche gilt für die ganz ähnlichen Spektren der Dämpfe von Cadmium und Zink.

Ein Teil der benutzten Apparate wurde durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft beschafft, wofür hier bestens gedankt sei.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1932.

---

[1]) Vgl. I. G. Winans, Phys. Rev. **36**, 1020, 1930; **37**, 897, 1931 sowie N. Kremenewsky, ZS. f. Phys. **71**, 792, 1931.

Das Ramanspektrum wässeriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd.

Von **J. Rud Nielsen**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1932.)

Es werden Photometerkurven von den mit der Heliumlinie 3888 Å erregten Ramanspektren von Natrium- und Kaliumlösungen verschiedener Konzentrationen gegeben. Für die Frequenz der starken Linie an der kurzwelligen Seite der gesamten Bande wird der Wert 3603 $\pm$ 4 cm^{-1} gefunden. Die Deutung dieser Linie wird kurz besprochen.

Das Ramanspektrum wässeriger Lösungen von Hydroxyden wurde zuerst von Woodward[1]) untersucht. Er fand in konzentrierten Lösungen von NaOH und KOH außer einem starken kontinuierlichen Spektrum nur eine einzige Frequenz, die er dem Hydroxylion zuschrieb. Außerdem beobachtete er bei wesentlich niedrigerer Konzentration die Ramanbande des Wassers. Hatley und Callihan[2]), die ebenso wie Woodward Quecksilberbeleuchtung benutzten, jedoch mit größerer Dispersion arbeiteten, gaben Photometerkurven für Lösungen verschiedener Konzentration an. Sie deuteten ihre Resultate, die jedoch nicht ganz überzeugend sind, als eine Wirkung des aufgelösten Hydroxyds auf die Intensitäten von drei Komponenten der Wasserbande.

In der vorliegenden Arbeit soll über einige Resultate, die mit Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd unter Benutzung von Bestrahlung mit der Heliumlinie 3888 Å erzielt wurden, und worüber bereits eine kurze Mitteilung[3]) erschienen ist, berichtet werden.

Als Lichtquelle wurde eine Heliumlampe mit Glühkathode benutzt, die von der Firma General Electric Vapor Lamp Company bezogen wurde. Diese Lampe hatte eine Länge von 45 cm und einen Durchmesser von 2,5 cm und wurde mit 220 Volt Wechselstrom mittels einer Hilfsvorrichtung betrieben. Der effektive Strom durch die Lampe betrug 2,4 Amp. Das die Hydroxydlösung enthaltende Rohr aus Pyrexglas war von derselben Länge wie die Lampe und hatte 4,2 cm Durchmesser. Beide Enden waren mit planen angeschmolzenen Pyrexfenstern verschlossen. Dies Rohr war von einem anderen aus Nickeloxydglas umgeben, das als Lichtfilter wirkte, indem es Wellenlängen, die wesentlich größer sind als 3888 Å, absorbierte.

---

[1]) L. A. Woodward, Phys. ZS. **32**, 261, 1931.
[2]) C. C. Hatley u. Dixon Callihan, Phys. Rev. **38**, 909, 1931.
[3]) J. L. Thompson u. J. Rud Nielsen, Phys. Rev. **37**, 1669, 1931.

Mittels eines vernickelten elliptischen Reflektors, der mit Ausschnitten versehen war, welche eine Kühlung durch einen Luftstrom ermöglichten, wurde das Licht auf die Hydroxydlösung konzentriert. Die Temperatur der Lösungen war etwa 40°. Zwei Spektrographen wurden benutzt: ein Zweiprismenglasinstrument mit lichtstarker Kamera (F : 2,5) und ein Hilger-E-1-Quarzspektrograph, ferner Eastman-40-Platten und der von Harrison[1]) empfohlene Entwickler.

Obwohl die reinsten käuflichen Hydroxyde verwendet wurden, war die Herstellung klarer Lösungen mit großen Schwierigkeiten verbunden. Bei

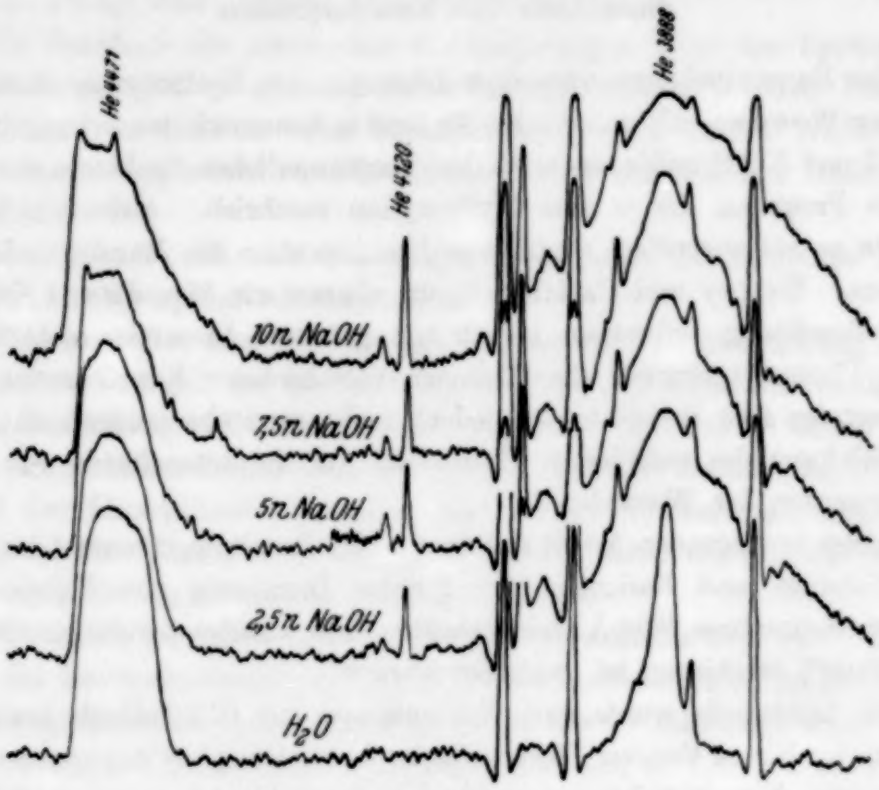


Fig. 1.

unklaren Lösungen kommt zu der molekularen Lichtstreuung eine bedeutende Tyndallstreuung hinzu. Nachdem mehrere Methoden zur Entfernung der aufgeschlämmten Partikeln geprüft wurden, bewährte sich das langsame Filtrieren durch gepackte, mit heißer Hydroxydlösung ausgewaschene Glaswolle am zweckmäßigsten. Eine weitere Klärung der so gewonnenen Lösung wurde dadurch erzielt, daß sie zwei bis drei Wochen ruhig stehengelassen wurde.

[1]) G. R. Harrison, Journ. Opt. Soc. Amer. **19**, 267, 1929.

Fig. 1 zeigt Photometerkurven für reines Wasser und für vier verschiedene Konzentrationen von Natriumhydroxydlösung. Zur Aufnahme wurde der lichtstarke Spektrograph mit einer Spaltweite von 0,03 mm und mit Expositionszeiten von 10 Minuten benutzt. Die Weite des ersten Spaltes des Moll-(Typus A-) Photometers betrug 0,25 mm und der Spalt vor dem Thermoelement war 0,10 mm weit. Die Vergrößerung betrug 20 : 1. Es wurden auch Kurven mit engeren Spalten aufgenommen, ohne daß dadurch mehr an Einzelheiten gewonnen werden konnte. Da die verwendeten Lösungen nicht ganz klar waren, gab es eine starke Tyndallstreuung, die

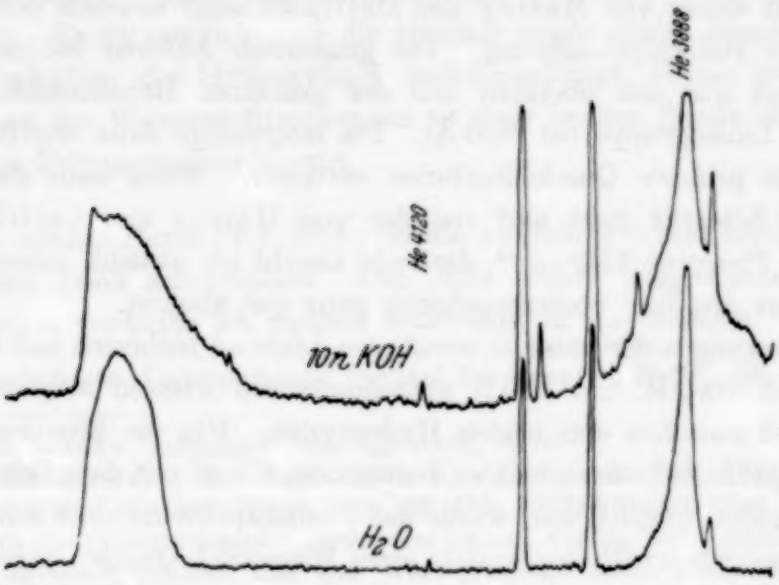


Fig. 2.

sich in der großen Verbreiterung der Linie 3888 Å auf der Platte äußert. Das Ramanspektrum ist auch einigermaßen durch die Heliumlinie 4477 Å gestört, deren Auftreten darauf beruht, daß das Nickeloxydglas ein paar Zentimeter kürzer war als das Rohr mit der NaOH-Lösung, so daß ein wenig unfiltriertes Licht in die Lösung hineingelangte.

Fig. 2 zeigt auf ähnliche Weise hergestellte Photometerkurven für reines Wasser und für eine 10 n-Kaliumhydroxydlösung. Diese Lösung war durch langes Abstehen viel klarer als die vorher benutzten NaOH-Lösungen, und es wurde dafür gesorgt, daß kein unfiltriertes Licht in sie gelangte.

Vergleicht man das Ramanspektrum der Hydroxydlösungen mit dem des reinen Wassers, so kann man es folgendermaßen beschreiben: a) Es entsteht eine ziemlich scharfe Linie an der kurzwelligen Seite der Wasserbande; b) die Wasserbande wird bedeutend geschwächt, in 10 n-Lösungen

zu etwa 60% seiner Intensität für reines Wasser; c) die Struktur der Wasserbande ist in der Weise verändert, daß eine bedeutende Ausbreitung nach niedrigen Frequenzen stattfindet. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, geschehen diese Veränderungen allmählich mit wachsender Konzentration.

Im Gegensatz zu Woodwards Angabe zeigen die hier wiedergegebenen Photometerkurven, daß die Wasserbande selbst in konzentrierten Hydroxydlösungen vorkommt. Die Kurven zeigen ferner, daß kein kontinuierliches Spektrum auftritt, abgesehen von der Verbreiterung der Wasserbande nach kleinen Werten von $\Delta\nu$. Ein Vergleich der hier gegebenen Photometerkurven mit denen von Hatley und Callihan zeigt deutlich den großen Vorteil der Heliumbeleuchtung. Die genannten Autoren beobachten in Wirklichkeit nur den obersten Teil der gesamten Ramanbande (erregt durch die Liniengruppe bei 3650 Å). Die langwellige Seite der Bande ist ganz durch primäre Quecksilberlinien verdeckt. Wenn man diese Tatsachen in Betracht zieht und von der von Hatley und Callihan angegebenen Frequenz 3229 cm^{-1}, die wohl unecht ist, absieht, stimmen ihre Kurven mit den hier wiedergegebenen ganz gut überein.

Ausmessungen der unter a) erwähnten Linie an mehreren mit 10 n-Lösungen von NaOH und KOH aufgenommenen Platten zeigten keinen Unterschied zwischen den beiden Hydroxyden. Um die Frequenz dieser Linie mit größerer Genauigkeit zu bestimmen, als es mit dem lichtstarken Spektrographen möglich war, wurde das Ramanspektrum einer sehr klaren 10 n-Kaliumhydroxydlösung mittels eines Hilger-E-1-Quarzspektrographen photographiert. Die notwendige Expositionszeit wurde dadurch wesentlich abgekürzt, daß unmittelbar hinter dem hinteren Pyrexfenster des die Hydroxydlösung enthaltenden Rohres ein planer Spiegel angebracht wurde, wobei die effektive Länge der streuenden Lösung nahezu verdoppelt wurde. Nach einer Exposition von 42 Stunden wurde eine Platte erhalten, die — obwohl unterexponiert — die obengenannte Linie und die ganze Ramanbande ganz deutlich zeigte. Diese Platte eignete sich nicht für die Aufnahme einer Photometerkurve und nur schlecht zur Reproduktion, doch ließ sich die genannte Linie mit bedeutender Genauigkeit messen. Die Linie hat eine Breite von ungefähr 30 cm^{-1} und hat ein ziemlich wohldefiniertes, dem Werte $\Delta\nu = 3603 \pm 4\ cm^{-1}$ entsprechendes Intensitätsmaximum. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Woodward gefundenen $3615 \pm 25\ cm^{-1}$ überein, während er merklich von dem von Hatley und Callihan angegebenen Werte 3624 cm^{-1} abweicht.

Bekanntlich hat man gute Gründe anzunehmen, daß das Wasserstoffmolekül die Form eines gleichschenkligen Dreiecks hat. Nimmt man an,

daß die Schwingungsfrequenzen sich z. B. durch die von Mecke[1]) angegebenen Näherungsformeln ausdrücken lassen, bekommt man zwei Valenzschwingungsfrequenzen, die wegen der geringen Masse des Wasserstoffkernes nicht viel voneinander abweichen[2]). Nimmt man ferner an, daß die von Mecke benutzte Konstante k/r^2, die die elastische Bindung des Wasserstoffkernes an das Sauerstoffion O^{--} bestimmt, annähernd denselben Wert für das Wassermolekül wie für das Hydroxylion hat, so sollte die Schwingungsfrequenz des Hydroxylions nicht sehr von den Valenzschwingungsfrequenzen des Wassers verschieden sein. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Frequenz 3603 cm^{-1} dem Hydroxylion angehört. Es ist möglich, daß die ziemlich große Breite dieser Linie mit einer Hydration des Hydroxylions zusammenhängt, ebenso wie die Verbreiterung der Wasserstofffrequenzen zu einer breiten Bande ohne Zweifel auf einer Polymerisation beruht.

Ich möchte Herrn Prof. Bohr für die Aufnahme in sein Institut meinen herzlichen Dank aussprechen. Der John Simon Guggenheim Memorial Foundation verdanke ich meinen Aufenthalt in Kopenhagen.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, 26. März 1932.

---

[1]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 52.

[2]) Die Resultate, die Daure und Kastler (C. R. **192**, 1721, 1931) und Johnston und Walker (Phys. Rev. **39**, 535, 1932) kürzlich über das Ramanspektrum des Wasserdampfes gewonnen haben, dürfen wohl nicht als Beweis dafür angesehen werden, daß das Wassermolekül nicht zwei nahezu gleiche Schwingungsfrequenzen hat. Denn die von Johnston und Walker gefundene niedrige Frequenz 984 cm^{-1} kann man doch schwer als eine *Schwingungs*frequenz des Wassermoleküls ansehen. Eine Aufklärung dieses Punktes wäre sehr wünschenswert.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über die Dissoziation von Molekülionen durch Stoß.

Von **E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. März 1932.)

Es wird an verschiedenen Molekülionen die Art des spontanen Zerfalls und die Dissoziation von Molekülionen beim Zusammenstoß untersucht. CO^{++}-Ionen zerfallen spontan in C^+- und O^+-Ionen. Beim Zusammenstoß zerfallen CO^+ in C^+ und O, CO^{++} in C und O^{++}, NO^+ in N und O^+, NO_2^+ in NO^+ und O, NO_2^{++} in NO^{++} und O.

Es ist aus einer Reihe von Versuchen mit dem Massenspektrographen[1]) und aus Dopplereffektbeobachtungen an Kanalstrahlen[2]) bekannt, daß schnelle Molekülionen beim Durchgang durch ein verdünntes Gas dissoziiert werden und daß die dissoziierten Bestandteile praktisch mit der ursprünglichen Geschwindigkeit des Molekülions in der ursprünglichen Richtung weiterfliegen.

Wir haben diesen Zerfall der Molekülionen beim Zusammenstoß mit Gasatomen massenspektrographisch erneut in einigen Gasen genauer untersucht und wollen hierüber im folgenden berichten.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung ist ganz analog derjenigen, mit der wir schon vor einigen Jahren diesen Effekt in Wasserstoff und Stickstoff beobachtet haben. Molekülionen, die in einem besonderen Ionisierungsraum gebildet werden, werden auf etwa 400 Volt beschleunigt. Dann treten sie in einen Raum ein, in dem sie mit Gasatomen zusammenstoßen können und werden schließlich in einem Magnetfeld abgelenkt; aus der Ablenkung wird der m/e-Wert der Ionen bestimmt.

Die Ionen zerfallen durch Zusammenstoß zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld. Es ist nicht ganz sicher, ob der Zerfall lediglich im Gasraum stattfindet oder ob auch ein Zerfall an den Blendenrändern vorkommt. Frühere Versuche[3]) bei sehr kleinen Drucken, bei denen auch die letzten Spuren der Fettdämpfe aus der Apparatur ausgefroren waren, zeigten praktisch ein Verschwinden derjenigen Ionen-

[1]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925; H. Kallmann u. M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **43**, 16, 1927.

[2]) H. F. Dempster u. A. J. Batho, Astrophys. Journ. **75**, 34, 1932.

[3]) H. Kallmann u. M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **16**, 43, 1927.

maxima, die vom Zerfall herrührten. Wir möchten also annehmen, daß die beobachteten Dissoziationsprozesse im wesentlichen von Zusammenstößen im Gasraum herrühren.

Wird ein Molekülion AB^+ zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld in A^+ und B dissoziiert, so macht sich dies folgendermaßen in unserer Apparatur bemerkbar. Das Ion A^+ fliegt praktisch in der ursprünglichen Richtung und mit der ursprünglichen Geschwindigkeit des Molekülions AB^+ weiter; hat also die Geschwindigkeit

$$v_A = \sqrt{\frac{2eV}{m_{AB}}}.$$

Es wird also jetzt im Magnetfeld ein Ion mit der Ladung e, der Masse m_A und der Geschwindigkeit v_A abgelenkt werden. Es gelangt auf den Auffänger unseres Elektrometers bei einer magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$, die durch die folgende Beziehung gegeben ist:

$$\frac{1}{\varrho} = \frac{e\mathfrak{H}}{c m_A v_A}.$$

Dabei ist der Krümmungsradius ϱ gleich dem halben Abstand zwischen dem Eintritt und Austrittspalt des Magneten. $\mathfrak{H}$ ist also gleich

$$\mathfrak{H} = \frac{c m_A}{e\varrho}\sqrt{\frac{2eV}{m_{AB}}} = \frac{c}{\varrho}\sqrt{2V\frac{m_A}{c}\frac{m_A}{m_{AB}}}.$$

Ein Ion, welches keinen Zerfall erleidet, also im elektrischen und magnetischen Felde die gleiche Masse beibehält, wird bei den verwendeten Feldern $\mathfrak{H}$ und V nur dann auf den Auffänger gelangen, wenn es den folgenden $(m/e)_s$-Wert besitzt:

$$\mathfrak{H} = \frac{c}{\varrho}\sqrt{2V\left(\frac{m}{e}\right)_s}.$$

Eliminiert man aus den beiden Gleichungen $\mathfrak{H}$ und V, so erhält man

$$\left(\frac{m}{e}\right)_s = \frac{m_A}{e}\frac{m_A}{m_{AB}}.$$

Das zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Felde zerfallene Ion mit der anfänglichen Masse m_{AB} und der Endmasse m_A kommt also bei einem Magnetfeld H auf den Auffänger, bei dem ein gewöhnliches Ion mit dem m/e-Wert gleich $(m/e)_s$ gemessen würde. Das Zerfallsion hat also die scheinbare Masse $(m/e)_s$.

Wir haben nun eine Reihe Maxima gefunden, deren scheinbarer m/e-Wert darauf hindeutet, daß diese Maxima einem Zerfallsprozeß ihren

Ursprung verdanken. Im allgemeinen unterscheiden sich diese Maxima von den üblichen Maxima dadurch, daß sie weniger scharf sind. Dies rührt offenbar daher, daß beim Zerfallsprozeß die Geschwindigkeit und die Richtung der Ionen natürlich etwas geändert werden. Bei unseren Messungen haben wir solche Verbreiterungen beobachtet, aber die Maxima selbst hatten immerhin noch eine beträchtliche Schärfe [siehe Fig. 1, die einige solche Maxima (4,6, 5,15, 10,3, 18,3) enthält].

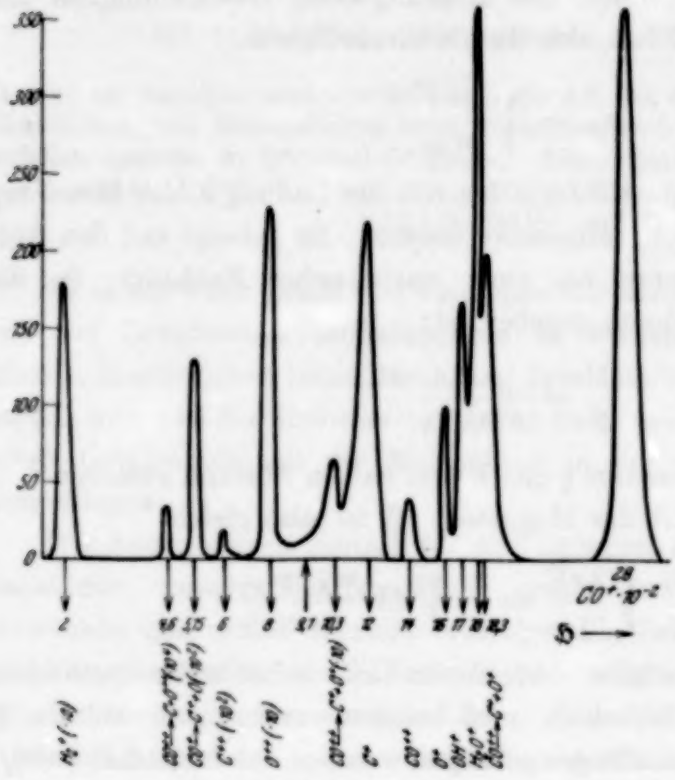


Fig. 1.

Massenspektrum des CO. Wegen der großen Intensitätsunterschiede der einzelnen Maxima ist das Massenspektrum aus einzelnen Messungen zusammengesetzt und der Maßstab für die einzelnen Maxima ein verschiedener. Er ist unter der Figur angegeben. Bei der Masse 4,6 ist der Faktor nicht 10^4, sondern 10^3.

Versuchs-Ergebnisse. Wir haben die Zerfallsprozesse in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd und Benzol untersucht.

CO.

In CO könnte das CO^+-Ion beim Zusammenstoß hinter dem elektrischen Felde nach folgendem Schema zerfallen:

$$CO^+ \rightarrow C^+ + O$$

oder

$$CO^+ \rightarrow O^+ + C.$$

Dem ersten Prozeß entspricht der scheinbare m/e-Wert 5,15, dem letzten Prozeß der Wert 9,1. Gefunden wurde mit Sicherheit die Masse 5,15. Ihre Intensität betrug bei höheren Drucken etwa $1\,^0/_{00}$ der CO^+-Intensität. Dabei war der Druck in dem Raume zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld so gewählt, daß die gaskinetische freie Weglänge etwa fünfmal größer war als der Abstand elektrisches Feld—magnetisches Feld. Wir haben untersucht, ob das normale CO^+-Ion in der oben bezeichneten Weise zerfallen kann oder ob das Ion dazu angeregt sein muß. Da wir das Maximum 5,15 auch noch bei Elektronenenergien fanden, die nur sehr wenig oberhalb der Ionisierungsenergie des CO-Ions lagen, müssen wir

schließen, daß zu diesem Zerfallsprozeß eine Anregung des CO-Ions nicht benötigt wird, ähnlich wie bei den früheren Versuchen an H_2 und N_2[1]).

Die scheinbare Masse 9,1 hingegen, die dem zweiten der oben genannten Zerfallsprozesse entspricht, haben wir bei kleinen Elektronenenergien nicht gefunden. Erst bei erheblich höheren Elektronenenergien (oberhalb 40 Volt) scheint sie mit geringer Intensität aufzutreten. Wir möchten sie daher überhaupt, soweit sie nicht von der Breite des Maximums 10,3 herrührt, nicht auf einen Zerfall des CO-Ions zurückführen, sondern vermuten vielmehr, daß es sich um doppelt geladene H_2O-Ionen handelt, da immer H_2O in der Apparatur vorhanden war. Wir müssen also schließen, daß CO^+-Ionen beim Ionenstoß in erheblichem Maße nur in C^+ und O zerfallen. Der Zerfall in C und O^+ ist sicher erheblich seltener.

Außer diesem Zerfallsmaximum könnte man in CO noch Maxima finden, die von einem Zerfall des CO^{++}-Ions herrühren. Diese sind in Tabelle 1 nebst den ihnen entsprechenden scheinbaren Massen eingetragen. Man sieht, daß von dem Zerfall des CO^{++} vier verschiedene Massen zu erwarten sind, und zwar 2,6, 4,6, 10,3 und 18,3. Die beiden letzten sind stets mit großer Intensität gefunden worden. Bei hohen Elektronenenergien war ihre Intensität nur wenig kleiner als die CO^{++}-Intensität. Es war uns noch nicht möglich, die Entstehungsspannung dieser Maxima genau festzulegen. Wir können aber sagen, sie entstehen erst bei höherer Elektronenenergie als die gewöhnlichen CO^+-Ionen. Sie entstehen aber sicher bei kleinerer Elektronenenergie als die CO^{++}-Ionen. Wie wir dieses merkwürdige Verhalten erklären wollen, werden wir weiter unten ausführlich darlegen.

Außer diesen Maxima, die von einem Zerfall des CO^{++}-Ions in zwei einfach geladene Ionen herrühren, haben wir noch die Masse 4,6 gefunden, die einem Zerfall in C und O^{++} entspricht. Die Masse 2,6, die einem Zerfall in C^{++} und O zuzuordnen wäre, haben wir nicht gefunden. Ihre Intensität ist sicher wenigstens zehnmal kleiner als die der Masse 4,6.

Die Intensität von 4,6 ist um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als die Intensität von 10,3 und 18,3. Sie war im allgemeinen nur 1/10000 der CO^{++}-Intensität. Das heißt also nur ein Millionstel der primären CO^+-Ionenintensität. Damit solche schwachen Intensitäten neben sehr starken anderen Intensitäten noch nachweisbar werden, haben wir unseren Massenspektrographen etwas umgebaut. Wir haben einmal die Ausblendung des Ionenstrahles gegen früher wesentlich verbessert, haben aber gleichzeitig den Entladungsraum, in dem die Ionen entstehen, derart umgestaltet, daß

[1]) H. Kallmann u. M. A. Bredig, ZS. f. Phys. **43**, 16, 1927.

wir die Intensität des Ionenstrahles vervielfacht haben (vgl. unsere Angaben in Naturwissenschaften **20**, 1932).

Der Massenwert der gefundenen Maxima läßt sich nur so erklären, daß doppelt geladene Molekülionen das elektrische Feld durchflogen haben und erst hinter diesem elektrischen Felde in C^+ und O^+ bzw. in C und O^{++} zerfallen. Obwohl also die Masse 10,3 von einem doppelt geladenen CO^{++}-Ion herrührt, entsteht sie aber schon bei kleinerer Elektronenenergie als die CO^{++}-Ionen selber.

Wir glauben, dies folgendermaßen deuten zu müssen. Es gibt zwei Arten oder Zustände von CO^{++}-Ionen, ein relativ stabiler Zustand, der erst in der Nähe von 45 Volt entsteht und bei dem die Konvergenzstelle der Kernschwingungsanregung einem Zerfall in ein neutrales Atom und ein doppelt geladenes Atomion entspricht (vermutlich in C und O^{++}). Diese CO^{++}-Ionen sind es, die wir in unserem Massenspektrographen oberhalb 45 Volt beobachten. Sie haben eine Lebensdauer von mindestens 10^{-6} sec.

Es gibt aber noch einen zweiten Zustand von doppelt geladenen CO^{++}-Ionen, der wesentlich instabiler sein dürfte. Die CO^{++}-Ionen dieser Art entstehen bei kleinerer Elektronenenergie als die CO^{++}-Ionen der ersten Art. Wir können sie aber auf unserem Auffänger gar nicht beobachten, weil sie so schnell zerfallen, daß ihre Intensität praktisch verschwunden ist, bevor sie das ganze Magnetfeld durchlaufen haben. Sie zerfallen dabei spontan in C^+- und O^+-Ionen (vgl. unsere Mitteilung über doppelt geladene Molekülionen). Wir müssen einen spontanen Zerfall annehmen, denn sonst wäre es unerklärlich (wenn man nicht Zusammenstoß mit sehr großen Wirkungsquerschnitten annimmt), daß wir unterhalb 45 Volt nur die Zerfallsionen und nicht die CO^{++}-Ionen finden.

Die Lebensdauer dieser Ionen ist offenbar gerade so groß, daß sie vom Ionisierungsraum noch bis hinter das elektrische Feld mit merklicher Häufigkeit als CO^{++}-Ionen gelangen (ein Teil wird allerdings schon vorher zerfallen sein). Da nun der Weg vom elektrischen Felde bis zum Auffänger etwa 20mal größer ist als der Weg vom Ionisierungsraum bis zum Ende des elektrischen Feldes, ist es verständlich, daß ihre Intensität bis zum Auffänger praktisch abgeklungen ist.

CO_2.

In Kohlensäure sind folgende Zerfallsprozesse des CO_2^+-Ions zu erwarten: CO_2^+ in CO^+ und O ($m/e = 17{,}8$), CO_2 in CO und O^+ ($m/e = 6$), CO^+ in C_2^+ und 2 O ($m/e = 3{,}27$). Zerfallsprozesse, bei denen O_2-Moleküle oder -Ionen entstehen, sind wegen der langgestreckten Form des CO_2-

Moleküls nicht zu erwarten. Bei kleinen Elektronenenergien scheint ein Maximum $m/e = 6$ nicht vorhanden zu sein; immer aber ist ein Maximum in der Nähe von 18 vorhanden. Es ist jedoch anzunehmen, daß dieses von dem stets vorhandenen H_2O herrührt. Ob daneben auch die Masse 17,8 vertreten ist, können wir nicht sagen. Die Masse 3,27 haben wir nicht festgestellt.

Schließlich wären noch Maxima zu erwarten, die von einem Zerfall des doppelt geladenen CO_2^{++}-Ions herrühren könnten. Von allen hier möglichen Maxima haben wir nichts feststellen können. Wir haben allerdings diese Messungen nicht mit dem neuen empfindlichen Massenspektrographen ausgeführt. Es könnten uns deshalb die Maxima mit den Massen 1,6, 2,9 entgangen sein. Lediglich ein Maximum der Masse 9 haben wir gefunden. Es entsteht erst bei höheren Elektronenenergien. Man könnte es dem Zerfall CO_2^{++} in CO^{++} und O zuordnen. Da es sehr schwach ist und da gleichzeitig immer Wasser in der Apparatur spurenweise vorhanden ist, können wir nicht entscheiden, ob die Masse 9 von diesem Zerfallsprozeß herrührt oder einem Ion H_2O^{++} zuzuordnen ist.

NO.

In NO sind drei Maxima ermittelt worden, die offenbar einem Zerfallsprozeß zuzuordnen sind, und zwar sind es die Massen 8,5, 9,8 und 19,5. Die erste und dritte Masse entsteht schon bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten, die Masse 9,8 erst oberhalb 50 Volt.

Der Zerfall von NO^+ in N^+ und O ergibt die Masse 6,5, der Zerfall in N und O^+ ergibt die Masse 8,5. Da nur die letztere gefunden worden ist, wird also NO beim Zusammenstoß nur in N und O^+ dissoziiert. Hogness und Lunn[1]) haben schon einmal NO untersucht and haben nur ein verwaschenes Band mit einem Maximum in der Nähe von 6,5 gefunden. Wir haben bei 6,5 überhaupt nichts gefunden und bei 8,5 ein ziemlich ausgeprägtes Maximum.

Die Maxima 9,8 und 19,5 glauben wir auf eine Dissoziation von NO_2-Ionen zurückführen zu müssen, da NO_2 immer dem NO beigemischt war.

NO_2.

Wir haben daher Versuche in möglichst reinem NO_2 ausgeführt. Hier treten in der Tat die beiden genannten Maxima mit voller Deutlichkeit auf. Der Zerfall von NO_2^+ in NO^+ und O ergibt die Masse 19,5, in O^+ und NO die Masse 5,5, in N^+ und O_2 die Masse 4,3 und der Zerfall in O_2^+ und N die Masse 22,3. Von diesen Zerfallsmaxima finden wir allein das erste Maximum.

[1]) T. R. Hogness u. E. G. Lunn.

NO_2^+ scheint also nur in NO^+ und O mit merklicher Wahrscheinlichkeit zerschlagen zu werden.

Die Masse 9,8 glauben wir schließlich auf einen Zerfall der mit ziemlicher Intensität im NO_2-Gas gefundenen NO_2^{++}-Ionen zurückführen zu können. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Ionen mit der Masse 9,8 erst oberhalb der Entstehungsspannung von NO_2^{++} gefunden wurden (s. hierzu die Arbeit über mehrfach geladene Molekülionen).

C_6H_6.

Schließlich haben wir noch analoge Versuche in Benzol ausgeführt. Es wurden vier Maxima gefunden, die auf einem Zerfallsprozeß beruhen dürften, und zwar mit den folgenden Massen. Wir haben neben den Massen gleich den wahrscheinlichen Zerfallsprozeß vermerkt.

I. $m/e = 10$ $\quad C_6H_6^+ \rightarrow C_2H_4^+ +$ Rest.
II. $m/e = 32$ $\quad C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_2^+ +$ Rest.
III. $m/e = 22{,}5$ $\quad C_6H_6^+ \rightarrow C_3H_6^+ +$ Rest oder $C_2H_2^+ \rightarrow C_2^+ + 2\,H$.
IV. $m/e = 33{,}7$?

Da Massen, die anderen Zerfallsprozessen zuzuordnen sind, nicht gefunden worden sind, müssen die vielen anderen möglichen Zerfallsprozesse mit merklich geringerer Wahrscheinlichkeit auftreten. Ob die Masse 22,5 auf einem Zerfall des $C_6H_6^+$-Ions oder des $C_2H_2^+$-Ions beruht, kann man nicht entscheiden, da im Benzol durch Elektronenstoß $C_2H_2^+$ mit großer Intensität gebildet wird[1]), also immer auch $C_2H_2^+$-Ionen mit merkbarer Intensität im Ionenstrahl vorhanden sind.

Für die Masse 33,7 haben wir keine Deutungsmöglichkeit finden können. Es ist allerdings so, daß es eine ganze Reihe von Zerfallsprozessen gibt, denen Massen entsprechen würden, die ziemlich in der Nähe liegen. Bedenkt man nun, daß bei dem Zerfallsprozeß immer etwas Energie verbraucht wird, manchmal etwa 10 Volt, so könnte es sein, daß dadurch die entsprechenden Maxima immer bei etwas kleineren Magnetfeldern gefunden werden, d. h. die gefundenen Massenwerte müssen immer etwas zu tief liegen. Bei unserer Versuchsanordnung sollte eine solche Verschiebung im äußersten Falle 1 bis 2% ausmachen. Aber auch unter Berücksichtigung dieses Umstandes läßt sich der Masse 33,7 kein Zerfallsprozeß eindeutig zuordnen.

Wir möchten hierzu überhaupt bemerken, daß wir auch noch bei anderen Gelegenheiten einige wenige Massen gefunden haben, für die uns

[1]) E. Friedländer u. H. Kallmann, ZS. f. phys. Chem. (B), im Druck.

eine Deutung nicht gelungen ist. So finden wir insbesondere in Kohlensäure und Kohlenoxyd die Masse 25. Die Masse 25 könnte durch ein Ion C_2H^+ erklärt werden. Da aber sehr wenig Wasserstoff in der Apparatur war, scheint diese Deutung wenig wahrscheinlich zu sein.

Diskussion der Meßergebnisse. Um die Meßergebnisse besser übersehen zu können, fassen wir sie in der Tabelle 1 zusammen. Spalte 1 enthält den Zerfallsprozeß, Spalte 2 den scheinbaren m/e-Wert desselben, Spalte 3 gibt an, ob das Maximum stark, schwach oder gar nicht gefunden worden ist. Spalte 4 enthält schließlich diejenige Energie, die mindestens gebraucht wird, um den entsprechenden Zerfallsprozeß von dem unangeregten Molekülion aus herbeizuführen. Bei CO und CO_2, die genauer untersucht werden konnten, geben wir alle möglichen Zerfallsprozesse an, bei den anderen nur die beobachteten.

Tabelle 1.

Prozeß	$(m/e)_s$	Intensität beim Ionenstoß	E_{min} Volt	Intensität beim Elektronenstoß
$CO^+ \rightarrow C^+ + O$	5,2	stark	7,1	stark
$C + O^+$	9	schwach u. unsicher	9,4	mittelstark
$CO^{++} \rightarrow C^+ + O^+$	10,3 | 18,3	beide sehr stark	— 17,3	
$C^{++} + O$	2,6	—	2,5	
$C + O^{++}$	4,6	stark	15,5	
$CO_2^+ \rightarrow CO^+ + O$	17,8	durch H_2O verdeckt	5,8	stark
$CO + O^+$	6	unsicher	4,2	mittelstark
$C^+ + O + O$	3,3	Andeutungen	12,9	schwach
$C + O^+ + O$	6	unsicher	15,3	?
$CO_2^{++} \rightarrow CO^+ + O^+$	35,6 | 11,6	—	— 18,7	
$C^+ + O^+ + O$	6,54 | 11,6	—	— 11,5	
$C + O^+ + O^+$	11,6	—	— 9,3	
$CO^{++} + O$	9	Andeutung	— 2,3?	
$CO + O^{++}$	2,9	—	2,2	
$C^{++} + O + O$	1,6	—	— 0,8?	
$C + O^{++} + O$	2,9	—	12,2	
$NO^+ \rightarrow N^+ + O$	6,5	—	11,7	stark
$N + O^+$	8,5	stark	10,7	schwach
$NO_2^+ \rightarrow NO^+ + O$	19,5	stark	1,3	
$NO_2^{++} \rightarrow NO^{++} + O$	9,8	„		
$H_2^+ \rightarrow H^+ + H$	0,5	stark	1,9	
$H_3^+ \rightarrow H_2 + H^+$	0,33	„		
$N_2^+ \rightarrow N^+ + N$	7	„	ca. 7,5	
$O_2^+ \rightarrow O^+ + O$	8	„	ca. 7,5	
$C_6H_6^+ \rightarrow C_2H_4^+ +$ Rest	10	„	klein	
$C_6H_6^+ \rightarrow C_4H_2^+ +$ Rest	32	„	„	
$C_6H_6^+ \rightarrow C_3H_5^+ +$ Rest	22,5	„	ca. 12	
$C_2H_2^+ \rightarrow C_2^+ + 2H$		„	klein	

Bei Betrachtung der erhaltenen Resultate fällt auf, daß von den vielen möglichen Zerfallsprozessen meistens immer nur ein einziger mit überragender Intensität auftritt. Einen energetischen Grund kann das nicht haben. Es ist zwar bei den bisher beobachteten Fällen oft so, daß derjenige Prozeß am häufigsten ist, der auch die geringste Energie braucht. Beim Zerfall von CO^{++} ist es allerdings anders, denn hier ist der Zerfall in C^{++} und O der energetisch tiefste, aber er scheint nicht vorzukommen. Man darf daher nicht aus der scheinbaren Bevorzugung der Zerfallsprozesse mit kleinster Energie darauf schließen, daß ihr häufiges Auftreten energetisch bedingt ist. Man erkennt dies auch daran, daß diese Prozesse bei denjenigen Ionen, bei denen nur sehr geringe Energiezufuhr nötig ist, nicht häufiger als im Falle hoher Energiezufuhr auftreten; außerdem liegen aber die möglichen Zerfallsprozesse energetisch oft sehr nahe und trotzdem tritt nur der eine auf und der andere nicht. Man sieht das am deutlichsten beim CO^{+}. Dort findet nur eine Zerspaltung in C^{+} und O statt. Dieser Prozeß braucht etwa 7,1 Volt Energie und der Zerfall in C und O^{+}, der nur 2,8 Volt mehr braucht, ist schon nicht mehr beobachtet worden. Beim Benzol treten allerdings nur diejenigen Zerfallsprozesse auf, die mit möglichst geringer Energiezufuhr verlaufen.

Man könnte vermuten, daß diese Zerfallsprozesse nicht von den normalen Molekülionen, sondern bevorzugt von etwa kernschwingungsmäßig angeregten Molekülionen ausgehen. Das ist offenbar nicht der Fall, denn wir haben schon früher beim Stickstoff gefunden, daß das Maximum mit der Masse 7, das dem Zerfall von N_2^{+} in N^{+} und N entspricht, genau so mit der Elektronenenergie verschwindet wie N_2^{+}, also praktisch immer einen konstanten spannungsunabhängigen Bruchteil der N_2^{+}-Intensität ausmacht. Analog haben wir das jetzt beim CO^{+} gefunden. Es ist also eine Anregung des CO^{+}-Ions für den Zerfall nicht wesentlich.

Da ein energetischer Grund für die Bevorzugung gewisser Zerfallsprozesse nicht einzusehen ist, möchte man nach anderen Gründen für die Bevorzugung gewisser Zerfallsprozesse suchen. Es ist nun bekannt, daß der Anregung der Kernschwingungen eines bestimmten Moleküls bzw. eines Molekülions ein bestimmter Zerfall in zwei getrennte Bestandteile entspricht. Bei hoher Kernschwingungsanregung zerfällt CO^{+}, wie man aus der Bandenanalyse weiß, in C^{+} und O. Der kernschwingungsmäßige Zerfall in O^{+} und C könnte nur von einem CO^{+} mit anderer Elektronenkonfiguration ausgehen. Der beim Ionenstoß gefundene Zerfall des normalen CO^{+}-Ions entspricht also der kernschwingungsmäßigen Anregung dieses Ions. Bei den übrigen auf Zerfall untersuchten Molekülionen ist leider die Konvergenz-

stelle der Kernschwingungen des normalen Molekülions und die ihr entsprechenden Zerfallsprodukte nicht bekannt, so daß man weitere Vergleiche nicht machen kann. Würden die beim Ionenstoß gefundenen Zerfallsprodukte auch in anderen Fällen mit den Dissoziationsprodukten der Kernschwingungsanregung des normalen Molekülions übereinstimmen, so könnte man das vielleicht dahin deuten, daß bei den oben betrachteten Dissoziationen durch Ionenstoß eine bloße Kernschwingungsanregung vor einer Änderung der Elektronenkonfiguration beim Stoß wesentlich bevorzugt ist.

Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß bei der Ionisierung des normalen Moleküls durch Elektronenstoß bekanntlich ebenfalls eine Dissoziation des Molekülions mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit vorkommt. Diese beim Elektronenstoß von verschiedenen Autoren im Massenspektrographen beobachteten Prozesse sind in Tabelle 1, Spalte 5 eingetragen. Man sieht, daß bei dieser Art der Dissoziation in CO sowohl C^+- wie O^+-Atomionen entstehen, während bei der Dissoziation des CO^+-Ions durch Ionenstoß überwiegend nur C^+-Ionen entstehen (s. S. 68). Offenbar wird bei der Ionisierung des neutralen Moleküls durch Elektronenstoß das zurückbleibende Ion auch elektronenmäßig mit angeregt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Molekülen. Beim Ionenstoß findet man bisher immer nur eine Art von Zerfall, beim Elektronenstoß sind die verschiedenen Zerfallsmöglichkeiten häufig von gleicher Größenordnung.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über den Stoß langsamer Elektronen in Gasen. III.

Bildung von mehrfach geladenen Molekülionen.

Von **E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1932.)

Es wird die Entstehungsspannung doppelt geladener Molekülionen in CO, CO_2, NO und NO_2 bestimmt. Diese Ionen sind metastabil; ihre Entstehungsspannung liegt oberhalb der Dissoziationsenergie in einfach geladene Ionen. Die Existenz- und Zerfallsmöglichkeiten dieser Ionen werden diskutiert. In N_2 und O_2 wurden doppelt geladene Ionen nicht gefunden.

Es ist seit langem aus Kanalstrahlversuchen von Thomson bekannt, daß im Kanalstrahl auch doppelt geladene Molekülionen vorhanden sind. Man nahm aber bislang an, daß sie nur selten und nur bei einigen Gasen auftreten. Erst kürzlich zeigten Versuche von Conrad[1]), daß diese doppelt geladenen Molekülionen viel häufiger im Kanalstrahl auftreten, als man bisher angenommen hatte. Es erhebt sich nun die Frage nach der Struktur dieser Molekülionen. Sind diese Ionen stabile Gebilde, oder können sie unter Umständen in zwei einfache geladene Ionen zerfallen. Um hierüber einige Aufklärung zu gewinnen, haben wir Elektronenstoßversuche unternommen und die Entstehungsenergie doppelt geladener Molekülionen beim Elektronenstoß festgestellt. Die im folgenden mitgeteilten Versuche an einzelnen Gasen sind in verschiedenen Anordnungen von verschiedenen Autoren gemessen worden. Da sie aber alle den gleichen Gegenstand betreffen, werden sie hier gemeinschaftlich dargestellt.

Versuchsanordnung. Die Bildung der mehrfach geladenen Ionen wurde zunächst in einer gewöhnlichen Elektronenstoßanordnung, die mit einem Massenspektrographen kombiniert war[2]), untersucht. Diese Anordnung hat den Nachteil, daß immer nur der m/e-Wert der verschiedenen Ionen festgestellt werden kann. Man kann daher nicht entscheiden, ob ein gemessenes Ionenmaximum von einem Ion mit doppelter Ladung und der Masse m herrührt oder von einem Ion mit einfacher Ladung und der Masse $m/2$. Um eine falsche Deutung der Ionenmaxima zu vermeiden,

---

[1]) R. Conrad, Phys. ZS. **31**, 888, 1930.
[2]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.

hat Lasareff folgende Methode ausgearbeitet: Nachdem die Ionen beschleunigt worden sind und das analysierende Magnetfeld passiert haben, treten sie zunächst in einen Raum ein, in dem sie im Gas oder an Blendenrändern (zwischen den Blenden S_1 und S_2) umladen können. Sodann werden die Ionen nochmals durch ein elektrisches Feld E am Kondensator C abgelenkt, und dann erst elektrometrisch gemessen (s. Fig. 1). Wird nun ein bestimmtes Ionenmaximum mit dem Magnetfeld eingestellt, so braucht man eine bestimmte elektrische Feldstärke E, um dieses Maximum auf den Auffänger zu bringen. Dabei hängt die Größe des elektrischen Feldes wieder nur von den m/e-Werten ab. Enthält dieses Ionenmaximum mehrfach geladene Ionen, so werden diese mehrfach geladenen Ionen vor dem elektrischen Felde E teilweise umladen, ohne dabei merklich ihre Geschwindigkeit (von meistens 400 Volt) zu verändern. Infolgedessen fliegen nunmehr durch das elektrische Feld E Ionen gleicher Geschwindigkeit, gleicher Masse, aber verschiedener Ladung. Damit diese auf den Auffänger gelangen, werden verschiedene elektrische Felder gebraucht. Und zwar kommen die einfach geladenen Ionen erst bei der doppelten elektrischen Feldstärke auf den Auffänger wie die zweifach geladenen Ionen. Man erkennt also das Vorhandensein von mehrfach geladenen Ionen im Ionenstrahl daran, daß die Ionenintensität in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke (bei konstantem Magnetfeld) zwei Ionenmaxima aufweist, wobei das Maximum bei der größeren Feldstärke — also das umgeladene Ion — meistens erheblich schwächer ist.

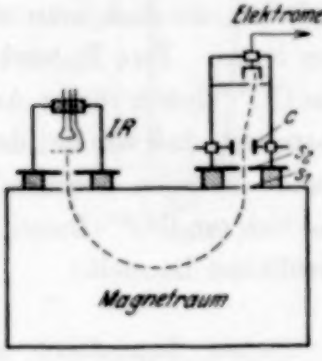


Fig. 1.

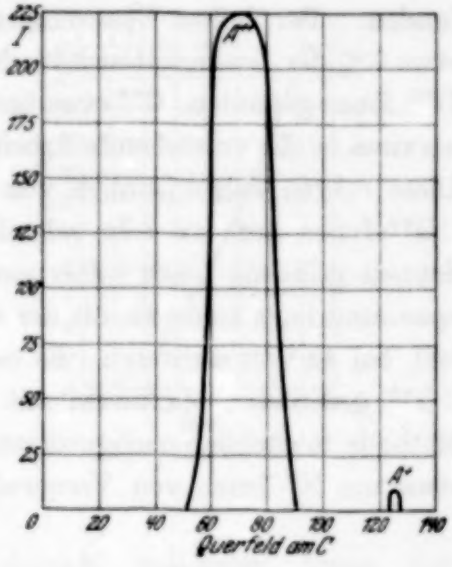


Fig. 2.

Diese Anordnung wurde am Argon ausprobiert (s. Fig. 2), und mit ihr sind die meisten der von uns gemessenen Maxima der doppelt geladenen Ionen kontrolliert worden. Daß in Fig. 2 das Maximum A^+ etwas früher

als bei der doppelten Feldstärke auftrat, lag an der Wirkung des magnetischen Streufeldes.

Meßergebnisse. Wir haben Versuche in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickstoff und Sauerstoff ausgeführt. Die Bildung mehrfacher Ionen durch Elektronenstoß war bisher noch nicht untersucht worden. Erst nach unserer vorläufigen Mitteilung in den Naturwissenschaften[1]) erschien eine Arbeit von Vaughan[2]), in der er ebenfalls die Bildung von CO^{++} gefunden hat.

Wir werden zunächst die Resultate in den einzelnen Gasen mitteilen, ihre theoretische Deutung wollen wir einer gemeinschaftlichen Diskussion am Schluß vorbehalten.

CO.

Es wurden CO^{++}-Ionen bei einer Spannung von etwa 44 Volt gefunden. Bei hohen Spannungen betrug die Ausbeute an CO^{++}-Ionen etwa 3% der Gesamtintensität. Ferner wurden in geringer Menge C^{++}- und O^{++} Ionen gefunden. C^{++} etwa bei 50 Volt. Außerdem wurden noch Zerfallsmaxima (s. die vorstehende Arbeit) mit den Massen 10,2 und 18,3 gefunden. Diese rühren wahrscheinlich von einer zweiten Art von doppelt geladenen CO^{++}-Ionen her, die sehr schnell spontan zerfallen, so daß man sie als doppelt geladene Ionen selber gar nicht messen kann. Ihre Entstehungsspannung liegt tiefer als die der relativ stabilen CO^{++}-Ionen erster Art, die erst bei 44 Volt auftreten. Es sei besonders bemerkt, daß wir bei dem als CO^{++} gedeuteten Maximum mit $m/e = 14$ nach der oben beschriebenen Methode tatsächlich nachgewiesen haben, daß es sich um CO^{++}-Ionen, nicht etwa um N^{+}-Ionen von Verunreinigungen herrührend handelt.

CO_2.

In Kohlensäure wurde an mehrfach geladenen Ionen vor allem CO_2^{++} gefunden bei einer Entstehungsspannung von $53 \pm 1{,}5$ Volt. Es ist auffallend, daß die Intensität dieses zweifach geladenen Ions wesentlich größer war als die Intensität entsprechender Ionen in anderen Gasen.

In Fig. 3 ist die Entstehungsspannungskurve von CO_2^{++} aufgetragen, zum Vergleich ist in derselben Figur die entsprechende Kurve für CO_2^{+} aufgetragen. Die beiden Kurven sind wegen des erheblichen Intensitätsunterschiedes der beiden Ionen unter etwas verschiedenen Bedingungen aufgenommen worden.

---

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, Die Naturwissenschaften **19**, 511, 1931.
[2]) A. L. Vaughan, Phys. Rev. **38**, 1687, 1931.

Ferner wurden in CO_2 gefunden: CO^{++}-, C^{++}- und O^{++}-Ionen. Ihre Entstehungsweise ist nicht ganz sicher, da in dem CO_2 immer etwas CO zugegen war, so daß diese Ionen vielleicht auch direkt aus CO gebildet worden sind. Dafür, daß auch diese Ionen aus dem CO_2 herrühren, spricht allerdings die Tatsache, daß C^{++} aus CO_2 erst bei einer um etwa 5 Volt höheren Spannung gefunden wurde als aus CO.

Bei hoher Elektronenenergie von 300 Volt wurden noch andeutungsweise CO_2 dreifach geladen und C dreifach geladen gefunden.

Schließlich haben wir noch ein Maximum $m/e = 9$ gefunden, das wir entweder auf einen Zerfall eines schon beschleunigten CO_2^{++}-Ions in CO^{++} und O beim Zusammenstoß zurückführen können oder als H_2O^{++} deuten müssen.

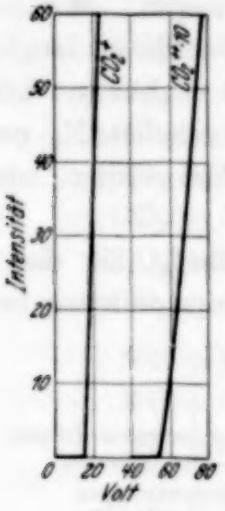


Fig. 3.

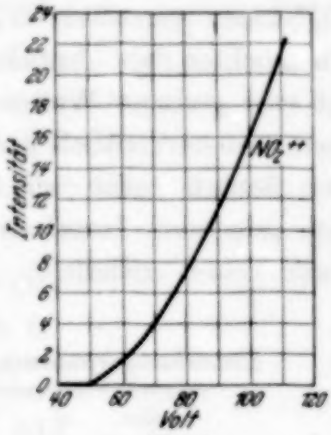


Fig. 4.

NO.

In Stickoxyd haben wir keine doppelt geladenen Ionen mit Sicherheit nachweisen können. Es sind bloß Andeutungen der Masse 15 vorhanden gewesen, die vermutlich dem Ion NO^{++} entsprechen. Trotzdem haben wir die Existenz von NO^{++}-Ionen feststellen können, allerdings entstehen sie nicht durch Elektronenstoß, sondern durch Ionenstoß aus NO_2^{++} (siehe die vorstehende Arbeit).

NO_2.

In NO_2 haben wir NO_2^{++}-Ionen mit einer Entstehungsspannung von etwa 54 ± 1 Volt gefunden. Die Ionisierungskurve dieses Ions ist in Fig. 4 dargestellt. Auch die Intensität dieses doppelt geladenen Molekülions war recht beträchtlich. Außer diesem Ion haben wir noch ein Ionenmaximum

an der Stelle des m/e-Wertes 9,8 gefunden, welches wahrscheinlich von einem Zerfall eines beschleunigten NO_2^{++}-Ions in NO^{++} und O herrührt. Wir möchten hier noch bemerken, daß wir besonders festgestellt haben, daß dieses Maximum $m/e = 9{,}8$ nur in NO_2 auftritt, also nicht von irgendeiner Verunreinigung herrührt, und daß ferner dieses Maximum erst etwas oberhalb der Entstehungsspannung von NO_2^{++} beobachtet wurde.

Wir haben außerdem noch Versuche in Stickstoff- und Sauerstoff ausgeführt. Hier fallen die Maxima der doppelt geladenen Molekülionen mit denen der einfach geladenen Atomionen zusammen. Wir haben nach der auf S. 71 beschriebenen Methode festzustellen versucht, ob in dem Ionenstrahl der Atomionen auch doppelt geladene Molekülionen vorhanden waren, d. h. ob in dem elektrischen Querfelde die Ionen mit dem m/e-Wert 14 bzw. 16 auch ein zweites Maximum zeigen. Wir haben solche nicht finden können, obwohl wir noch ein Promille an langlebigen N_2^{++}- bzw. O_2^{++}-Ionen gegenüber N_2^+ bzw. O_2^+ hätten nachweisen können[1]).

Wir möchten daher annehmen, daß doppelt geladene N_2- und O_2-Ionen nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit gebildet werden, oder wenn sie entstehen, außerordentlich unstabil sind.

Zum Schluß geben wir noch eine Tabelle 1, die die wichtigsten mehrfach geladenen Ionen und ihre Entstehungsspannung bei den verschiedenen Gasen enthält.

Tabelle 1.

Entstehungsspannungen von mehrfach geladenen Ionen.

Gas	Ion	Entstehungsspannungen
CO	CO^{++}	44 ± 1
	C^{++}	50 ± 3
	O^{++}	> 50
CO_2	CO_2^{++}	52 ± 2
	C^{++}	55 ± 3
NO_2	NO_2^{++}	52 ± 2

Diskussion der Meßergebnisse. Wir beginnen mit der Diskussion der doppelt geladenen Molekülionen. Ein solches mehrfach geladenes Gebilde kann man sich entstanden denken entweder aus zwei einfach geladenen Gebilden oder aus einem doppelt geladenen Gebilde und einem neutralen Gebilde. Dementsprechend hat man zu erwarten, daß die doppelt geladenen Moleküle unter Umständen entweder spontan oder durch Zusammenstoß

[1]) Auch im Kanalstrahl sind doppelt geladene Molekülionen von N_2 und O_2 nur mit sehr viel geringer Intensität gefunden worden als bei CO und CO_2.

in zwei einfach geladene Gebilde bzw. in ein doppelt geladenes und ein neutrales Gebilde zerfallen. Da nun die Ionisierungsspannungen der in Frage kommenden Atome sämtlich bekannt sind, so kann man aus ihnen und den bekannten Dissoziationsenergien diejenigen Energien berechnen, bei denen ein solcher Zerfall zum erstenmal möglich ist. Wir geben diese Energiewerte in der folgenden Aufstellung wieder. Diese ist so zu verstehen, daß einem neutralen Molekül mindestens der angegebene Energiebetrag zugeführt werden muß, damit es überhaupt in der angegebenen Weise unter Abspaltung von zwei Elektronen zerfallen kann.

$$CO + 34{,}7 \text{ Volt} \rightarrow C^+ + O^+$$
$$CO + 58{,}5 \text{ Volt} \rightarrow C + O^{++}$$
$$CO + 45{,}5 \text{ Volt} \rightarrow C^{++} + O$$

$$CO_2 + 33{,}3 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + CO^+$$
$$CO_2 + 42{,}7 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + O^+ + C$$
$$CO_2 + 40{,}5 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + O + C^+$$
$$CO_2 + 51{,}2 \text{ Volt} \rightarrow C^{++} + O + O$$
$$CO_2 + 54{,}2 \text{ Volt} \rightarrow O^{++} + CO$$
$$CO_2 + 64{,}2 \text{ Volt} \rightarrow O^{++} + C + O$$
$$CO_2 + 49{,}7 \text{ Volt} \rightarrow CO^{++} + O$$

$$NO + 34{,}5 \text{ Volt} \rightarrow N^+ + O^+$$
$$NO + 50{,}5 \text{ Volt} \rightarrow N^{++} + O$$
$$NO + 55 \text{ Volt} \rightarrow N + O^{++}$$

$$NO_2 + 25{,}8 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + NO^+$$
$$NO_2 + 37{,}8 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + N^+ + O$$
$$NO_2 + 36{,}8 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + N + O^+$$
$$NO_2 + 53{,}8 \text{ Volt} \rightarrow N^{++} + O + O$$
$$NO_2 + 58{,}3 \text{ Volt} \rightarrow N + O^{++} + O$$
$$NO_2 + ? \text{ Volt} \rightarrow NO^{++} + O$$
$$NO_2 + 51{,}8 \text{ Volt} \rightarrow NO + O^{++}$$

$$N_2 + 38 \text{ Volt} \rightarrow N^+ + N^+$$
$$N_2 + 53 \text{ Volt} \rightarrow N^{++} + N$$

$$O_2 + 33 \text{ Volt} \rightarrow O^+ + O^+$$
$$O_2 + 54{,}5 \text{ Volt} \rightarrow O^{++} + O$$

Man erkennt aus diesen Zerfallschemata, daß der Zerfall in zwei einfach geladene Ionen immer energetisch viel tiefer liegt als der Zerfall in ein mehrfach geladenes Ion und Neutralteilchen. Es zeigt sich nun, daß die

experimentell festgestellten Bildungsenergien der doppelt geladenen Molekülionen (Tabelle 1) immer oberhalb der Zerfallsenergie in einfach geladene Ionen, aber unmittelbar in der Nähe der Zerfallsenergie in mehrfach geladene Ionen liegen.

Wir müssen daraus schließen, daß die entstandenen mehrfach geladenen Ionen im gewissen Sinne instabil sind, denn sie können energetisch in einfach geladene Gebilde zerfallen. Trotz dieser Zerfallsmöglichkeit zeigen sie aber praktisch eine erhebliche Stabilität. Damit sie in unserer Apparatur gemessen werden, müssen sie, ohne zu zerfallen, das ganze Magnetfeld durchlaufen, also wenigstens 10^{-6} sec leben.

Wir können uns diese Verhältnisse noch an einem Potentialschema verdeutlichen. In Fig. 5 sind drei Kurven gezeichnet. Kurve I stellt schematisch die Potentialkurve eines Zustandes dar, der in zwei einfach geladene Ionen zerfällt, bei dem aber die Elektronen eine Anziehung bewirken. Die Potentialkurve setzt sich also aus der Anziehung der Elektronen und der abstoßenden Wirkung der Ionen zusammen.

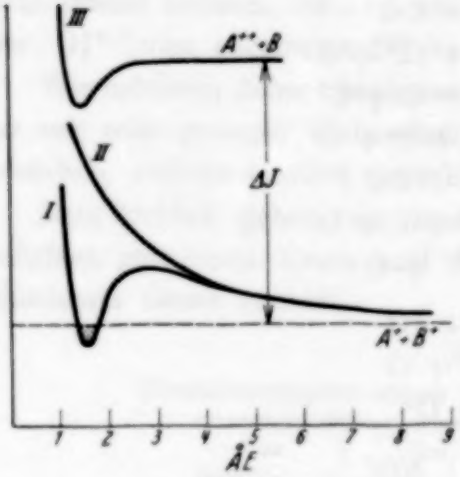


Fig. 5.

Bei genügend starker anziehender Wirkung der Elektronenkonfiguration wird dieser Zustand ein flaches Energieminimum besitzen. Wegen der wie $+ e^2/r$ ins Unendliche gehenden Coulombschen Abstoßungsenergie muß er dann auch ein Energiemaximum haben, da die der Anziehung entsprechenden Glieder im Energieausdruck mit höheren Potenzen von $1/r$ ins Unendliche gehen dürften. Ob bei einem solchen Zustand die Anziehung der Elektronen so stark ist, daß die tiefste Stelle der Kurve I sogar bis unterhalb der Dissoziationsenergie reicht (in der Figur schraffiert gezeichnet), kann man allgemein nicht sagen. Sicher ist dazu eine sehr erhebliche anziehende Wirkung der Elektronen notwendig, so daß man vermuten darf, daß ein solches Unterschreiten der Dissoziationsenergie nur in seltenen Fällen vorkommt. Ein solches Unterschreiten würde bedeuten, daß auch absolut stabile, doppelt geladene Molekülionen, die bei Kernschwingungsanregung in zwei einfach geladene Ionen zerfallen, möglich sind. Der schraffierte Teil des Energietals der Kurve I entspricht also absolut stabilen Molekülionen; der obere Teil metastabilen Molekülionen, die spontan

(durch Durchdringung des Energieberges) in zwei einfach geladene Ionen zerfallen können.

Außer den Zuständen vom Typus der Kurve I kann es noch Zustände geben, deren Potentialkurve etwa die Form II besitzt. Ihr entspricht ebenfalls ein Zerfall in zwei einfach geladene Ionen; die Elektronenkonfiguration bewirkt bei ihr aber eine Abstoßung. Diese Zustände sind also instabil und ein solches Gebilde würde sofort in zwei einfach geladene Ionen auseinanderfliegen.

Schließlich wird es noch Zustände geben, die aus einem neutralen Atom und einem doppelt geladenen Ion aufgebaut sind. Ihre Potentialkurve wird die Form III haben; der Konvergenzstelle der Kernschwingungen entspricht also ein Auseinanderfliegen in ein neutrales und ein doppelt geladenes Gebilde. Diese Kurven werden bei geeigneter Elektronenkonfiguration ein mehr oder minder tiefes Minimum zeigen. Diesem Minimum entsprechen doppelt geladene Molekülionen, die metastabil sind. Sie können unter Energiezufuhr in neutrale Atome und doppelt geladene Ionen dissoziiert werden. Sie können aber auch ohne Energiezufuhr in Zustände vom Typus I oder II übergehen, d. h. im allgemeinen in zwei einfach geladene Ionen zerfallen. Der Übergang in Zustände vom Typus I oder II kann durch einen Zusammenstoß hervorgerufen werden. Dies wird um so eher eintreten, je mehr sich die Potentialkurve des Zustandes, in dem der Zerfall vor sich geht, der Kurve III nähert. Solche Übergänge der Ionen des Zustandes III in Zustände I und II können aber auch spontan erfolgen, und zwar entweder durch Aussendung von Licht oder durch strahlungslosen Übergang. Es ist bekannt, daß solche spontanen Übergänge sowohl mit wie ohne Strahlung nur unter bestimmten Bedingungen auftreten. Unter anderem nur dann, wenn die Termsysteme gleiche Multiplizität haben. Für die strahlungslosen Übergänge kommt als Bedingung noch hinzu, daß die Potentialkurven sich überschneiden müssen.

Die von uns gefundenen doppelt geladenen Molekülionen gehören offenbar zu Zuständen vom Typus III, denn ihre Entstehungsspannung liegt hoch oberhalb der Dissoziationsenergie in zwei einfach geladene Ionen. Da die abstoßende Coulombsche Energie beim Kernabstand von 1,5 Å nur 10 Volt beträgt, so liegen die gemessenen doppelt geladenen Molekülionen energetisch meistens schon oberhalb (vielleicht in manchen Fällen dicht unterhalb) des Maximums der Potentialkurve I. Doppelt geladene Ionen mit so hoher Energie können aber nur dann relativ stabil sein, wenn sie zu Zuständen vom Typus III gehören. Die Tatsache, daß die gefundenen doppelt geladenen Molekülionen erst bei Energien weit

oberhalb der Dissoziationsenergie in einfach geladene Ionen, aber unterhalb der Dissoziationsenergie in neutrale Atome und doppelt geladene Ionen entstehen, deuten wir also so, daß diese Ionen vom Typus III sind. Dafür spricht auch die Tatsache, daß diese Ionen beim Zusammenstoß in neutrale Atome und doppelt geladene Ionen zerfallen. CO^{++} in C und O^{++}, NO_2^{++} in O und NO^{++}, CO_2^{++} in O und CO^{++} (?).

Die gefundenen doppelt geladenen Ionen sind wie gesagt in gewissem Sinne instabil. Es besteht aber bei ihnen keine erhebliche Wahrscheinlichkeit für spontane Übergänge nach I und II, denn damit diese doppelt geladenen Ionen noch als doppelt geladene Ionen bei uns registriert werden, müssen sie als solche eine mittlere Lebensdauer von mindestens $3 \cdot 10^{-7}$ sec haben. Für diese erhebliche Stabilität der gefundenen Ionen spricht auch der Umstand, daß beim Zusammenstoß diese doppelt geladenen Ionen wieder in doppelt geladene Molekülionen zerfallen, also offenbar halten solche doppelt geladenen Molekülionen Zusammenstöße aus, ohne in einfach geladene Ionen zu zerfallen (NO_2^{++} in O und NO^{++}).

Worauf im einzelnen die Stabilität dieser doppelt geladenen Ionen zurückzuführen ist, kann man ohne genaue Kenntnis der Ionen und ihrer Potentialkurven wohl nur schwer entscheiden. Beim CO^{++} könnte man die Verschiedenheit der Termsysteme dafür verantwortlich machen. CO^{++} könnte einem Singulettzustand zugehören, während ein Singulettzustand beim System ($C^+ + O^+$) nicht zu erwarten ist.

Außer diesen relativ stabilen doppelt geladenen Molekülionen haben wir aber noch doppelt geladene Molekülionen gefunden, die sehr schnell in einfach geladene Ionen zerfielen und die bei erheblich kleinerer Elektronenenergie entstanden als die relativ stabilen Ionen. Diese Ionen, die nur beim CO gefunden wurden (die Ionen mit den scheinbaren Massen 10,3 und 18,3), möchten wir Zuständen zuordnen mit Potentialkurven vom Typus I. Es wären also Zustände, die dem nicht schraffierten Teil des Energietals der Kurve I entsprechen. Es ist allerdings auch möglich, daß diese Ionen noch anderen Zuständen vom Typus III zugehören, die aber sehr rasch spontan in Zustände vom Typus I oder II übergehen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird man erst entscheiden können, wenn die Entstehungsspannung dieser schnell zerfallenden Ionen genauer bekannt ist.

Es ist möglich, daß das Fehlen der doppelt geladenen Ionen bei N_2 und O_2 auf einer ähnlichen erheblich größeren Zerfallswahrscheinlichkeit der entsprechenden Zustände beruht. Die Verhältnisse könnten hier aber auch so liegen, daß die Zustände von der Art III vom Grundzustand des normalen

Moleküls aus in der Hauptsache nur in ihrem kontinuierlichen Bereich angeregt werden. Bei NO scheint ein solcher Fall sicher vorzuliegen; denn man findet direkt durch Elektronenstoß keine merkliche NO^{++}-Ionenintensität, aber man findet diese Ionen als Zerfallsprodukt von NO_2^{++}.

Wir geben dann noch die aus der bekannten Ionisierungsspannung der Atome, der Dissoziationsenergie der Moleküle und den gemessenen

Tabelle 2.

Dissoziationsenergie der zweifach geladenen Molekülionen.

Prozeß	Energie Volt
$CO^{++} \rightarrow C^{++} + O$	1,5
$CO^{++} \rightarrow C + O^{++}$	14,5
$CO_2^{++} \rightarrow CO^{++} + O$	— 2,3?
$CO_2^{++} \rightarrow CO + O^{++}$	2,2
$CO_2^{++} \rightarrow C^{++} + O + O$	— 0,8?
$CO_2^{++} \rightarrow C + O^{++} + O$	12,2
$NO_2^{++} \rightarrow NO^{++} + O$	?
$NO_2^{++} \rightarrow NO + O^{++}$	— 0,2?
$NO_2^{++} \rightarrow N^{++} + O + O$	1,8
$NO_2^{++} \rightarrow N + O^{++} + O$	6,3

Bildungsenergien für die doppelt geladenen Molekülionen berechnete Dissoziationsenergie dieser Gebilde an. Sie sind in Tabelle 2 eingetragen. Die Genauigkeit der eingetragenen Werte ist wegen der Unsicherheit der Bildungsenergien recht gering.

Wir möchten dann noch bemerken, daß die in CO und CO_2 gefundenen doppelt geladenen Kohleatomionen theoretisch aus CO etwa bei 46 Volt, aus CO_2 etwa 5 Volt höher zum ersten Male zu erwarten sind. In CO finden wir sie bei etwa 50 Volt, in CO_2 tatsächlich etwa 5 Volt höher. Ob allerdings diese Differenz gegen den theoretischen Wert reell ist, können wir nicht sagen, da bei unseren Versuchen die C^{++}-Intensität sehr schwach war.

Wir danken Herrn Geheimrat Haber für sein Interesse und für die Unterstützung, die er uns gewährt hat, indem er überhaupt unsere Zusammenarbeit ermöglicht hat. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (E. Friedländer).

Eine Theorie der durch hydrostatischen Druck verursachten Änderung des elektrischen Widerstandes in Metallen.

Von **Kôtarô Honda, Tamotu Nishina** und **Tokutarô Hirone** in Sendai (Japan).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1932.)

Die Vielfältigkeit der Änderungen des elektrischen Widerstandes, die durch hydrostatischen Druck in Metallen verursacht werden, werden durch die Höjendahl-Frenkelsche Theorie der freien Elektronen erklärt, die auf der Thomas-Fermischen Theorie der Elektronenverteilung um den Atomkern beruht, indem gleichzeitig die gegenseitigen Zusammenstöße der freien Elektronen berücksichtigt werden. Es ist außerordentlich wichtig, daß in den gegen den Druck aufgetragenen Kurven des elektrischen Widerstandes das Auftreten eines Minimums beim Cs und einer stetigen Zu- oder Abnahme des Widerstandes beim Li, Bi, Sb, Ca, Sr oder beim Cu Au Al, Pb, Ni, Pd und anderen durch unsere einfache Theorie erklärt wird. Nach derselben Theorie läßt sich erwarten, daß Metalle, deren Widerstand mit steigendem Druck zunächst abnimmt, ihr Minimum bei einem sehr hohen, bisher noch nicht erreichten Druck haben werden.

Soviel wir wissen, ist bisher für die Erklärung der klassischen Versuche von P. W. Bridgman[1]) über die Änderung des elektrischen Widerstandes in Metallen durch hydrostatischen Druck keine befriedigende Theorie veröffentlicht worden. Wenn auch die Theorie von Grüneisen[2]) Resultate liefert, die mit den Versuchsergebnissen leidlich gut übereinstimmen, so bietet sie doch Anlaß zu einigen Einwendungen. Die Houstonsche Theorie[3]) ist nicht imstande, die in einigen Metallen beobachtbare Zunahme des Widerstandes mit dem Druck zu erklären. Die von uns gebrachte

---

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **52**, 573, 1916/17; **56**, 61, 1920/21; **60**, 385, 1924/25; **64**, 75, 1928/30.

[2]) E. Grüneisen, ebenda **52**, 641, 1916/17.

[3]) W. V. Houston, ZS. f. Phys. **48**, 449, 1928.

Theorie beruht auf der Annahme, daß nach der Höjendahl-Frenkelschen Theorie[1]) die Zahl der freien Elektronen in Metallen unter der Wirkung eines hydrostatischen Druckes zunimmt, und daß auch die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit zunehmendem Druck auf zwei Weisen abnimmt; auf diese Weise erklärt unsere Theorie befriedigend verschiedene Arten der beobachteten Widerstandsänderungen in Metallen.

Nach Sommerfeld[2]) ist die elektrische Leitfähigkeit σ eines Metalls gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= K\, l\, n^{2/3} \\ K &= \left(\frac{8\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{h}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo l die mittlere freie Weglänge der freien Elektronen und n die Zahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit bedeutet. σ wird durch die allgemeine Kontraktion infolge des hydrostatischen Druckes auf zwei Weisen beeinflußt:

1. Durch die Zunahme der Anzahl freier Elektronen, die durch die gleichförmige Verkürzung des Gitterabstandes neu gebildet werden, und

2. durch die auf doppelte Weise eintretende Verkürzung des mittleren freien Weges infolge der allseitigen Verkürzung des Gitterabstandes und der Zunahme der Zahl der freien Elektronen.

Wir wollen zuerst die Vermehrung der freien Elektronen durch Kompression betrachten. Als einfachste der möglichen Annahmen setzen wir voraus, daß die Elektronenverteilung um den Kern der das Metall bildenden Atome dem Gesetz von Thomas[3]) und Fermi[4]) gehorcht. Dann ist die Elektronenkonzentration c in einem Punkte, der sich im Abstand r vom Kern befindet, gegeben durch

$$c = \frac{Z}{4\pi a^3}\left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2} \tag{2}$$

mit

$$x = \frac{r}{a} \quad \text{und} \quad a = \frac{0{,}4676}{Z^{1/3}} \cdot 10^{-8}; \tag{3}$$

[1]) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924; J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.
[2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1927.
[3]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1927.
[4]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1927.

Z ist die Ordnungszahl und φ eine Größe, die durch die Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2\varphi}{dx^2} &= \frac{\varphi^{3/2}}{\sqrt{x}} \\ \text{mit den Grenzbedingungen} \quad \varphi &= 1 \text{ bei } x = 0 \\ \text{und} \quad \int_0^\infty \varphi^{3/2}\sqrt{x}\,dx &= 1 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

definiert ist.

Nimmt man nun an, daß diejenigen Elektronen, deren Abstand vom Kern größer ist als der mittlere Atomradius r, zu freien Elektronen werden, so ist die Anzahl α freier Elektronen pro Atom gegeben durch

$$\alpha = \int_r^\infty c \cdot 4\pi r^2\,dr. \tag{5}$$

Nun wird im allgemeinen r so definiert, daß die Gesamtsumme der Atomvolumina gleich dem vom Metall beanspruchten Volumen wird, nämlich

$$\frac{4\pi}{3} r^3 N = 1, \tag{6}$$

wo N die Anzahl Atome in der Volumeneinheit bedeutet. Wir können also schreiben

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi N}}. \tag{7}$$

Die Dichte des Metalls sei ϱ und die Masse eines seiner Atome M, dann ist

$$N = \frac{\varrho}{M}. \tag{8}$$

Daher gilt

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\varrho}}. \tag{9}$$

Das aus (9) berechnete r_0 $(= r_{p=0})$ findet sich in der Tabelle 1 im letzten Teil dieser Arbeit. Wie sie zeigt, liegen fast alle Werte für x_0 $\left(= \frac{r_0}{a}\right)$ zwischen 8 und 20. Vor kurzem haben V. Bush und S. H. Caldwell[1])

[1]) V. Bush u. S. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931.

die Differentialgleichung (4) für φ mit ihrem Differentialanalysator gelöst und eine Zahlentafel veröffentlicht, die die Beziehung zwischen den Werten von φ und x liefert; wir können also mit Hilfe dieser Tabelle einen Ausdruck für φ finden, der in dem oben angegebenen Bereich für x mit den numerischen Werten ihrer Tafel übereinstimmt. Auf diese Weise können wir zwischen $x = 8$ und 20

$$\varphi = 2{,}263 \cdot x^{-1{,}976} \tag{10}$$

setzen. Damit ist

$$\left.\begin{aligned} c &= \frac{A}{4\pi} \cdot r^{-4{,}464} \\ \text{mit} \qquad A &= 2{,}261 \cdot 10^{-12} \cdot Z^{\frac{0{,}5}{3}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

So erhalten wir aus (5)

$$\alpha = A \int_{r}^{20\,a} r^{-2{,}464}\, dr + A \int_{20\,a}^{\infty} c \cdot 4\pi r^2\, dr = \frac{A}{1{,}464}\, r^{-1{,}464} + \text{Const.} \tag{12}$$

Sind r_0 und r die Werte für r bei den Drucken 0 bzw. p, so haben wir

$$r = r_0 + dr,$$

also

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{A}{1{,}464}\, r_0^{-1{,}464}\left(1 - 1{,}464\,\frac{dr}{r_0}\right) + \text{Const}, \\ &= \alpha_0 + \frac{A}{3}\left(\frac{4\pi}{3M}\varrho_0\right)^{0{,}488}\frac{d\varrho}{\varrho_0}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo α_0 der Wert für α bei $p = 0$ ist.

Schließlich ist die Zahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit n gegeben durch

$$n = N\alpha = \frac{\varrho}{M}\left\{\alpha_0 + \frac{A}{3}\left(\frac{4\pi}{3M}\varrho_0\right)^{0{,}488}\frac{d\varrho}{\varrho_0}\right\}. \tag{14}$$

Wir sehen also, daß n mit dem Druck auf zwei Weisen wächst; einmal nämlich nimmt die Dichte bei einer allseitigen Kontraktion zu, wodurch n vermehrt wird, und andererseits nimmt die Zahl der freien Elektronen durch die Kontraktion zu und trägt zu einer Vergrößerung von n bei.

Als nächstes wollen wir die Abnahme der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit vom Druck betrachten. Die durch die Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen bedingte freie Weglänge sei l_0; dann kann man l_0 der Gitterkonstanten proportional annehmen, also

$$l_0 = B\,\varrho^{-1/3}, \tag{15}$$

wo B eine Proportionalitätskonstante bedeutet. Außerdem ist aber auch klar, daß die Vermehrung der Anzahl freier Elektronen ihre Zusammenstöße untereinander häufiger werden läßt und dementsprechend eine Abnahme der freien Weglänge bewirkt. Wir können also schreiben

$$l = l_0 (1 - k n) = l_0 \left(1 - \frac{k}{M} \varrho \alpha\right), \tag{16}$$

wo k positiv ist.

Mit Hilfe der Gleichungen (14), (15) und (16) wird aus dem Sommerfeldschen Leitfähigkeitsausdruck (1)

$$\left.\begin{aligned} \sigma &= \text{Const} \cdot \varrho^{1/3} \alpha^{2/3} \left(1 - \frac{k}{M} \varrho \alpha\right) \\ \text{mit} \quad \alpha &= \alpha_0 + \frac{A}{3} \left(\frac{4\pi}{3M} \varrho_0\right)^{0{,}488} \frac{d\varrho}{\varrho_0}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Der Zusammenhang zwischen σ und ϱ läßt sich aus der nach diesem Ausdruck schematisch konstruierten Kurve in Fig. 1 ersehen. Für Metalle, deren Leitfähigkeit zunächst mit ϱ wächst, was in vielen Fällen beobachtet wird, ist ihre Dichte ϱ_0 bei $p = 0$ durch den Punkt Q dargestellt; ihre Leitfähigkeit nimmt zunächst zu und strebt einem Maximum zu oder nimmt nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder ab. Dagegen wird für Metalle, deren Leitfähigkeit von Anfang an mit wachsendem ϱ abnimmt, die Dichte durch den Punkt S dargestellt. Wir sehen also, daß die verschiedenen Änderungen des elektrischen Widerstandes, die an Metallen beobachtet werden, durch diesen Ausdruck für die Leitfähigkeit erklärt werden können.

Fig. 1.
Schematisch gezeichneter Verlauf der Leitfähigkeitskurve in Abhängigkeit von der Dichte.

Der spezifische Widerstand eines Metalls bei $p = 0$ und p sei w_0 bzw. w, dann ist der relative spezifische Widerstand[1]) $\frac{w}{w_0}$ gegeben durch

$$\frac{w}{w_0} = \frac{\varrho_0^{1/3} \alpha_0^{2/3} \left(1 - \frac{k}{M} \varrho_0 \alpha_0\right)}{\varrho^{1/3} \alpha^{2/3} \left(1 - \frac{k}{M} \varrho \alpha\right)}. \tag{18}$$

---

[1]) $\frac{w}{w_0}$ ist aus dem relativen Widerstand $\frac{R}{R_0}$ von Bridgman nach der Gleichung

$$\frac{w}{w_0} = \left(1 - \frac{\Delta l}{l_0}\right) \frac{R}{R_0}$$

Zum Vergleich dieses Ergebnisses mit den experimentellen Daten brauchen wir die Kenntnis von α_0 und k. Aus (17) erhalten wir

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{2A}{3\alpha_0} r_0^{-1,464}\right)\frac{d\varrho}{\varrho}, \tag{19}$$

wenn wir die kleine Größe kn gegen 1 vernachlässigen. Für viele Metalle sind die Größen $\frac{d\sigma}{\sigma}$ und $\frac{d\varrho}{\varrho}$ beim Schmelzvorgang schon bekannt, und infolgedessen lassen sich die Werte für α_0 für den festen Zustand am Schmelzpunkt berechnen, woraus wir α_0 bei jeder beliebigen Temperatur erhalten können, wenn wir die Abnahme des mittleren Atomradius in Abhängigkeit von der Temperaturerniedrigung berücksichtigen. Diese Werte für α_0 finden sich in der folgenden Tabelle.

Die Werte für k wurden für die verschiedenen Metalle so bestimmt, daß die Anfangstangenten an die $(w/w_0, p)$-Kurven für Theorie und Versuch einander gleich gemacht wurden; in einigen Fällen ließen wir aus Gründen der Einfachheit die Werte für w/w_0, die bei 2000 kg/cm² theoretisch und experimentell gefunden waren, zusammenfallen. Die Rechnungsergebnisse sind in der Tabelle *1* zusammengestellt.

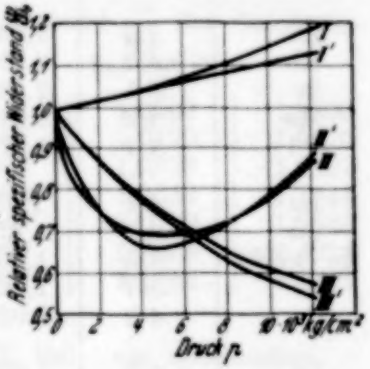


Fig. 2.
Relativer spezifischer Widerstand.

I Sb: berechnet,
I' Sb: beobachtet,
II Cs: berechnet,
II' Cs: beobachtet,
III Na: berechnet,
III' Na: beobachtet.

Für verschiedene Metalle waren die Werte für $\frac{d\sigma}{\sigma}$ und $\frac{d\varrho}{\varrho}$ am Schmelzpunkt unzugänglich, so daß zunächst die Kurve für α_0 in Abhängigkeit vom Atomgewicht konstruiert und, wo es möglich war, der α_0-Wert für diese Metalle durch Interpolation erhalten wurde. Diese α_0-Werte sind mit einem Stern bezeichnet, während diejenigen mit ⊙ nur geschätzt wurden, so daß diese Werte nur größenordnungsmäßig richtig sind.

---

berechnet, wo $\frac{\Delta l}{l_0}$ die relative lineare Kontraktion bedeutet, die sich aus der relativen Volumenkontraktion $\frac{\Delta V}{V_0}$ berechnen läßt, die Bridgman in Proc. Amer. Acad. of Sci. and Arts **58**, 166, 1923 gegeben hat.

Tabelle 1.

Element	Kristallstruktur	Mittlerer Atomradius bei $p = 0$ r_0	$x_0 \left(= \frac{r_0}{a}\right)$	Zahl der freien Elektronen pro Atom bei $p = 0$ α_0	k
Li	A 2	$1{,}712 \cdot 10^{-8}$ cm	5,279	0,13	$0{,}6510 \cdot 10^{-22}$
Na	A 2	2,104	9,995	0,062⊙	0,09429
Mg	A 3	1,765	8,641	0,088*	0,7148
Al	A 1	1,579	7,938	0,1152	0,2048
K	A 2	2,620	14,93	0,039⊙	0,06286
Ca	A 1	2,176	12,56	0,046*	3,741
Fe	A 2	1,409	8,923	0,09	0,2363
Co	A 3	1,352	8,672	0,10*	0,3699
Ni	A 1	1,379	8,954	0,11*	0,2754
Cu	A 1	1,410	9,264	0,12	0,2703
Zn	A 3	1,534	10,19	0,10	0,2807
Rb	A 2	2,801	19,95	0,061⊙	0,6718
Sr	A 1	2,386	17,15	0,18⊙	1,936
Mo	A 2	1,548	11,51	0,09*	0,4952
Pd	A 1	1,512	11,58	0,121*	0,3125
Ag	A 1	1,594	12,30	0,13	0,2898
Cd	A 3	1,724	13,39	0,09	0,2238
Sn (weiß)	A 5	1,861	14,66	0,06	1,134
Sb	A 7	1,929	15,29	0,10	1,637
Cs	A 2	3,029	24,60	0,085⊙	1,601
Ta	A 2	1,626	14,52	0,119*	0,4428
W	A 2	1,550	13,90	0,12*	0,3804
Pt	A 1	1,532	14,00	0,128*	0,2561
Au	A 1	1,591	14,59	0,13	0,2752
Tl	A 3	1,894	17,52	0,10	0,6465
Pb	A 1	1,931	17,94	0,07	1,0058
Bi	A 7	2,033	18,65	0,10	1,642

A 1: Flächenzentriertes kubisches Gitter,
A 2: Innenzentriertes kubisches Gitter,
A 3: Hexagonale dichteste Packung,
A 5: Seitenflächenzentriertes orthotetragonales Gitter,
A 7: Rhomboedrisches Gitter.

Unter Benutzung dieser Werte für α_0, ϱ_0, α, ϱ und k wurden die Werte für $\frac{w}{w_0}$ berechnet und gegen p bis zu 12000 kg/cm^2 aufgetragen, wie Fig. 2 und Tabelle 2, 1 bis 27 zeigt. Um den Vergleich zu ermöglichen, sind die Bridgmanschen Kurven ebenfalls in die Figur eingezeichnet.

Tabelle 2.

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{ber.}}$
1. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Lithiums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	1,0082	1,0082
4000	1,0192	1,0171
6000	1,0327	1,0266
8000	1,0489	1,0369
10000	1,0678	1,0481
12000	1,0892	1,0599
2. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Natriums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,8705	0,8705
4000	0,7742	0,7800
6000	0,6960	0,7109
8000	0,6351	0,6563
10000	0,5859	0,6132
12000	0,5448	0,5766
3. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Magnesiums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,9890	0,9890
4000	0,9782	0,9806
6000	0,9682	0,9733
8000	0,9584	0,9675
10000	0,9495	0,9629
12000	0,9408	0,9594
4. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Aluminiums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,9911	0,9911
4000	0,9823	0,9826
6000	0,9738	0,9739
8000	0,9656	0,9664
10000	0,9575	0,9589
12000	0,9495	0,9513

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{ber.}}$
5. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Kaliums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,6869	0,6869
4000	0,5171	0,5533
6000	0,4136	0,4734
8000	0,3377	0,4166
10000	0,2814	0,3734
12000	0,2377	0 3397
6. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Calciums bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	1,0170	1,0170
4000	1,0353	1,0597
6000	1,0553	1,1344
8000	1,0770	1,2523
10000	1,1004	1,4322
12000	1,1254	1,7221
7. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Eisens bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,9928	0,9928
4000	0,9865	0,9859
6000	0,9812	0,9793
8000	0,9766	0,9730
10000	0,9731	0,9670
12000	0,9703	0,9613
8. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Kobalts bei 30° C.		
0	1,0000	1,0000
2000	0,9979	0,9979
4000	0,9959	0,9961
6000	0,9939	0,9946
8000	0,9919	0,9932
10000	0,9899	0,9920
12000	0,9880	0,9911

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{beob.}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{ber.}$

9. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Nickels bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9965	0,9965
4000	0,9931	0,9932
6000	0,9897	0,9899
8000	0,9865	0,9870
10000	0,9832	0,9842
12000	0,9800	0,9816

10. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Kupfers bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9956	0,9956
4000	0,9913	0,9916
6000	0,9873	0,9878
8000	0,9832	0,9842
10000	0,9794	0,9810
12000	0,9755	0,9780

11. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Zinks bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9888	0,9888
4000	0,9782	0,9782
6000	0,9680	0,9681
8000	0,9584	0,9587
10000	0,9491	0,9497
12000	0,9404	0,9411

12. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Rubidiums bei 50° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,6813	0,6813
4000	0,5273	0,5735
6000	0,4334	0,5198
8000	0,3727	0,4919
10000	0,3334	0,4724
12000	0,3069	0,4582
14000	0,2894	0,4482

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{beob.}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{ber.}$

13. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Strontiums bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	1,0941	1,0941
4000	1,1977	1,2306
6000	1,3110	1,4353
8000	1,4346	1,7625
10000	1,5864	2,3519
12000	1,7141	3,6886

14. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Molybdäns bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9971	0,9971
4000	0,9943	0,9945
6000	0,9915	0,9920
8000	0,9887	0,9895
10000	0,9860	0,9872
12000	0,9833	0,9853

15. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Palladiums bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9958	0,9958
3000	0,9916	0,9921
6000	0,9875	0,9885
8000	0,9834	0,9851
10000	0,9794	0,9819
12000	0,9754	0,9792

16. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Silbers bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9920	0,9920
4000	0,9844	0,9845
6000	0,9771	0,9775
8000	0,9701	0,9710
10000	0,9632	0,9649
12000	0,9562	0,9592

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{beob.}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{ber.}$

17. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Cadmiums bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9778	0,9778
4000	0,9578	0,9576
6000	0,9373	0,9392
8000	0,9189	0,9223
10000	0,9017	0,9070
12000	0,9860	0,8928

18. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des weißen Zinns bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9779	0,9779
4000	0,9570	0,9605
6000	0,9368	0,9470
8000	0,9178	0,9370
10000	0,8996	0,9303
12000	0,8822	0,9263

19. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Antimons bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	1,0207	1,0207
4000	1,0414	1,0450
6000	1,0619	1,0737
8000	1,0826	1,1050
10000	1,1032	1,1412
12000	1,1240	1,1816

20. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Cäsiums bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,7493	0,7493
4000	0,6654	0,6998
6000	0,6709	0,6981
8000	0,7203	0,7283
10000	0,7889	0,7828
12000	0,8836	0,8699

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{beob.}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{ber.}$

21. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Tantals bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9967	0,9967
4000	0,9934	0,9935
6000	0,9901	0,9906
8000	0,9869	0,9877
10000	0,9837	0,9851
12000	0,9806	0,9826

22. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Wolframs bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9972	0,9972
4000	0,9945	0,9946
6000	0,9919	0,9921
8000	0,9892	0,9898
10000	0,9865	0,9875
12000	0,9840	0,9852

23. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Platins bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9959	0,9959
4000	0,9919	0,9918
6000	0,9879	0,9883
8000	0,9839	0,9843
10000	0,9801	0,9808
12000	0,9764	0,9775

24. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Goldes bei 30° C.

0	1,0000	1,0000
2000	0,9933	0,9933
4000	0,9870	0,9875
6000	0,9810	0,9816
8000	0,9750	0,9756
10000	0,9691	0,9707
12000	0,9632	0,9655

25. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Talliums bei 30° C.

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{ber.}}$
0	1,0000	1,0000
3000	0,9567	0,9567
6000	0,9178	0,9267
9000	0,8828	0,9094
12000	0,8497	0,8996

26. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Bleies bei 30° C.

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{ber.}}$
0	1,0000	1,0000
2000	0,9699	0,9699
4000	0,9421	0,9464
6000	0,9153	0,9294
8000	0,8901	0,9172
10000	0,8668	0,9082
12000	0,8449	0,9033

27. Relativer spezifischer Widerstand $\frac{w}{w_0}$ des Wismuts bei 30° C.

Druck p kg/cm²	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{beob.}}$	$\left(\frac{w}{w_0}\right)_{\text{ber.}}$
0	1,0000	1,0000
2000	1,0307	1,0307
4000	1,0658	1,0775
6000	1,1045	1,1440
8000	1,1467	1,2335
10000	1,1933	1,3576
12000	1,2385	1,5239

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung sehr befriedigend; in einigen Fällen findet sich aber bei hohen Drucken eine beträchtliche Abweichung. Sehr interessant ist es auch, daß nicht nur die Abnahme des spezifischen Widerstandes durch hydrostatischen Druck erklärt wird, sondern daß auch seine Zunahme theoretisch erwartet wird, und daß auch die komplizierte Änderung des spezifischen Widerstandes beim Cäsium von unserer Theorie erklärt wird. Ebenso steht zu erwarten, daß jedes Metall, dessen Widerstand zunächst mit dem Druck abnimmt, bei einem genügend hohen Druck ein Minimum des Widerstandes haben wird.

(Aus dem Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft, Fabrik A, Berlin.)

Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden.

Von **Rudolf Sewig** in Dresden[1]).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932.)

Technische Verbesserungen bei der Herstellung lichtelektrischer Zellen mit monoatomaren Alkalischichten werden beschrieben. Das von Asao und Suzuki angegebene Verfahren (Diffusionskathoden) zur Vergrößerung der Empfindlichkeit lichtelektrischer Zellen wird an einer größeren Anzahl von Schwermetallen studiert. Die Diskussion der Ergebnisse führt zu dem Schluß, daß die Wirksamkeit der Diffusionskathoden weniger in einer Erniedrigung der Austrittsarbeit, als in einer Erhöhung der optischen Absorption begründet ist.

I. Herstellung der Monoschichten. Die Technik der Herstellung dünnschichtiger Alkalikathoden, die auf die Arbeiten von Koller, Campbell und Bainbridge zurückgeht, ist im Laufe der letzten drei Jahre erheblich vervollkommnet worden. Die im Röhrenlaboratorium der Osram-Gesellschaft durchgeführte weitere Entwicklung bezweckte 1. durch technische Vervollkommnung des Herstellungsverfahrens die Quantenausbeute zu vergrößern und die langwellige Grenze ins nahe Ultrarot hinauszuschieben, 2. aus dem Verhalten der Zellen nähere Aufschlüsse über die Natur der emittierenden Kathoden zu gewinnen.

Fig. 1.
Osram-Photozelle C 23.

Die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen wurden mit einer Zelle von der Bauart der Fig. 1 ausgeführt. Der Kolben besteht aus einem schwach bleihaltigen Natronsilikatglas. Die Verwendung extrem schlecht leitender Gläser mit hohem Bleigehalt hat sich als nicht notwendig herausgestellt, weil die Isolation auch ohne solche Vorsicht leicht auf über 10^{12} Ohm zu bringen war, ein Wert, der für alle technischen und die meisten wissenschaftlichen Zwecke vollständig genügt. Die stark bleihaltigen Gläser werden außerdem durch die heißen Alkalidämpfe stark angegriffen,

[1]) Auszug der Arbeit zur Habilitation bei der Mechanischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden.

was eine erhöhte optische Absorption durch das ausgeschiedene reduzierte Blei zur Folge hat.

Als Stromzuleitung zur Kathode dient ein in die Glaswand eingeschmolzener Platindraht. In die Mitte der Zelle reicht ein Draht, der ein kreisförmiges Scheibchen aus Nickelblech von 9 mm Durchmesser trägt. An der einen Seitenfläche dieses Scheibchens ist mit geringem Abstand eine Doppelwendel einseitig angeschweißt, die aus einem auf einer Seele aus Wolframdraht aufgewendelten Silberdraht besteht. Das zweite Ende der Wendel ist mit einer weiteren Zuleitung durch den in dem zylindrischen Hals der Glocke eingeschmolzenen Fuß hindurchgeführt. Durch Verdampfen der Wendel wird ein Silberspiegel auf der Kolbenwand gebildet, wobei der Nickelteller die eine Hälfte des Kolbens vor Verspiegelung schützt.

Die Zelle wird zunächst auf das sorgfältigste evakuiert und durch Ausheizen auf etwa 450° C von den an den Glasteilen adsorbierten und okkludierten Wasserdampf- und Luftschichten befreit; die an und in den Metallteilen enthaltenen Gasmengen werden in der in der Röhrenfabrikation üblichen Weise durch Glühen mittels hochfrequenter Wirbelströme entfernt. Dann wird unter fortwährendem Pumpen und dauernder Kontrolle des Vakuums der Silberspiegel gebildet, der die Kathode tragen soll. Der Vorteil der Methode, den Silberdraht auf eine Seele aus Wolfram aufzuwendeln, besteht darin, daß man die Glühtemperatur bis dicht an den Silberschmelzpunkt treiben kann, ohne daß die Wendel zusammenfällt oder bricht. Auf diese Weise kommt man bereits nach etwa 20 bis 30 Minuten zu einem schönen hochreflektierenden, homogenen und dichten Silberspiegel. Bei der Langsamkeit der Verdampfung und dem dauernden Abpumpen ist die Gewähr gegeben, daß dieser Spiegel keine nennenswerten Spuren adsorbierter Gase enthält, die später schädlich wirken könnten. (Bei früheren Versuchen mit chemisch niedergeschlagenen Silberschichten wurde nie dieselbe Empfindlichkeit und Konstanz erreicht, wie bei diesem Verfahren.) Das von anderen Seiten angewendete Verfahren, das Silber von einer offenbar galvanisch versilberten Wolframwendel herunter zu verdampfen, hat den Nachteil, daß derartige aus der Lösung ausgeschiedene Metalle immer mehr oder weniger porös und mit weit mehr festen und gasförmigen Verunreinigungen durchsetzt sind als ein gezogener Draht.

Die intermediäre Sauerstoffschicht (bzw. Oxydschicht) wird durch Einleitung einer Glimmentladung in Sauerstoff von einigen Zehntel Millimeter Druck zwischen dem Silberspiegel als Kathode und dem zentralen System als Anode gebildet. Dabei treten Anlauffarben auf, aus denen sich — ganz grob — auf die Dicke, jedenfalls aber auf eine reproduzierbare

gleiche gebundene Sauerstoffmenge schließen läßt. Als besonders günstig hat sich eine tiefdunkelblaue bis blauschwarze Färbung herausgestellt (über die Schichtdicke vgl. S. 100). Der überschüssige Sauerstoff wird entfernt, die Zelle nochmals auf etwa 150° ausgeheizt und solange gepumpt, bis wieder das beste Hochvakuum erreicht ist. Dann wird das Cäsium eingebracht.

Das Cäsium wird in einem seitlichen, später entfernten Ansatz der Zelle durch Reduktion eines Cs-Salzes mit einem Schwermetall dargestellt. Es wurden hierzu die verschiedensten Verfahren ausprobiert. Ihre Aufzählung würde an dieser Stelle zu weit führen.

Die chemische Einzeldarstellung der Alkalimetalle für jede Zelle hat den Vorzug größter Bequemlichkeit und Sparsamkeit, was besonders bei dem hohen Preis der Rubidium- und Cäsiumsalze wesentlich ist. Nachteilig ist die Schwierigkeit der Entfernung bzw. Bindung unerwünschter Gasreste, von denen die kleinsten Mengen bereits die Kathoden vollständig verderben. Deshalb wurden Verfahren der Darstellung angewendet, bei denen die Dampfdrucke der Reaktionsrückstände möglichst niedrig sind.

Ein ideales Verfahren zur Einführung von Alkalimetallen ist die Elektrolyse durch die Glaswand, die erstmals von Warburg angegeben, später von Burt[1]) und von Marton und Rostas[2]) auf die Herstellung von Photozellen angewendet wurde. Die Einführung von Natrium gelang so sehr einfach, bei Kalium boten sich längere Zeit Schwierigkeiten glastechnischer Natur, die erst mit der Verwendung eines praktisch absolut natriumfreien, auch kein Blei und Eisen enthaltenden Bariumsilikatglases überwunden wurden, welches Thomas gemeinsam mit mir entwickelt hat. Dieses Glas erlaubt die Elektrolyse selbst größerer Mengen von Kalium und läßt sich mit Sendlinger und Thüringer Gläsern und mit den in der Glühlampenfabrikation üblichen Einschmelzdrähten gut verblasen. Wo ich — besonders für photometrische Zwecke — Kaliumzellen gebaut habe, wurde stets das Metall durch dieses Glas hindurch eingeführt.

Beim Eindestillieren des Cäsiummetalls in die Zelle tritt ein Farbumschlag der oxydierten Silberschicht nach einem helleren bis dunkleren Braun auf, der während des nachfolgenden Formiervorganges noch deutlicher wird. Es ist zu vermuten, daß das Cäsium einen großen Teil des gebundenen oder adsorbierten Sauerstoffs spontan unter Bildung von Cs_2O aufnimmt. Sicher tritt diese Reaktion bei dem nachfolgenden Ausheizen

[1]) R. C. Burt, Phil. Mag. (6) **49**, 1168, 1925.
[2]) L. Marton u. E. Rostas, ZS. f. techn. Phys. **10**, 52—57, 1929.

auf, denn es ist ja bekannt, daß Oxydverbindungen des Silbers bereits bei ziemlich niedrigen Temperaturen zerfallen.

Der nun folgende Formiervorgang besteht darin, daß die Zelle unter fortwährendem Pumpen auf eine geeignete Temperatur (zwischen 100 und 250° C) erhitzt wird. Dabei wird wahrscheinlich nahezu aller vorhandene Sauerstoff vom Cäsium gebunden. Wir hätten es also mit einer Zwischenschicht zu tun, die Cs_2O und — in sehr feiner Verteilung — Ag enthält. Neuerdings ist durch sorgfältige Untersuchungen von Campbell[1]) wahrscheinlich gemacht worden, daß die Umsetzung tatsächlich stöchiometrisch zu Cs_2O erfolgt, daß aber die Silberatome in Form einer festen Lösung eingebettet bzw. legiert sind, deren genaue Zusammensetzung jedoch noch nicht bekannt ist. Wir bekommen also eine Schicht von $Cs_2O + Ag$, möglicherweise noch eine einatomige Schicht von Sauerstoffionen oberflächlich angelagert und einen Überschuß von Cäsium, das zum Teil als Dampf in der Zelle enthalten ist, zum Teil als mehr oder weniger dicke Schicht die Kathodenoberfläche bedeckt. Nach den der Herstellung zugrundeliegenden Überlegungen ist die maximale Ausbeute dann zu erwarten, wenn nur eine einatomige, die ganze Kathodenoberfläche bedeckende Schicht übrig ist. Die nachstehend beschriebene Kontrolle der Bildung dieser Schicht liefert uns gleichzeitig einen Anhaltspunkt dafür, daß es sich tatsächlich nur um eine, eine Atomlage dicke, Schicht handelt.

Hierfür sind uns zwei Kriterien maßgebend: der Dampfdruck des Cäsiums und die Abhängigkeit der Emission von der Wellenlänge des Lichtes. Wenn die Schichtdicke einige Atomlagen übersteigt, so ist der Gleichgewichtsdampfdruck zwischen der adsorbierten und der dampfförmigen Phase nicht merklich von dem der festen (kompakten) und der dampfförmigen Phase verschieden. Wenn also die Temperatur beim Ausheizen konstant gehalten wird, so ändert sich der Dampfdruck nicht eher als bis die Schicht nur noch höchstens ganz wenige Atomlagen dick ist. Ein Maß für den Dampfdruck ist der bei verdunkelter Zelle zwischen den Elektroden fließende, auf thermische Emission und die Ionisation des restlichen Cäsiumdampfes zurückzuführende Strom. Darüber wird sich im allgemeinen noch ein Isolationsstrom lagern, besonders solange noch viel Metall in der Zelle vorhanden ist. (Man kann jedoch die beiden Effekte durch Aufnahme der Stromspannungscharakteristik trennen. Der Isolationsstrom gehorcht dem Ohmschen Gesetz, der Ionenstrom hängt in nicht linearer Weise von der angelegten Spannung ab.)

---

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. (7) **12**, 173—185, 1931, Nr. 75.

Das Kleinerwerden und schließliche Verschwinden des Ionisationsstromes deutet also darauf hin, daß schließlich nur noch eine sehr dünne, außerordentlich fest auf der Unterlage haftende Cäsiumschicht vorhanden ist.

Die Verringerung der Austrittsarbeit ist an sich an der Lage der langwelligen Grenze λ_0 zu verfolgen. Die direkte Messung von λ_0 ist aber sehr umständlich und zeitraubend, gleichgültig, welche der verschiedenen bekannten Methoden man dazu heranzieht. Sie setzt außerdem stets die Anwendung eines guten Monochromators voraus, was sich auf der Pumpe und im Betrieb von selbst unmöglich macht. Da es nicht auf die Kenntnis von λ_0 selbst, sondern nur auf die Feststellung ihrer Veränderungen bei diesen Messungen ankommt, wurde folgendes Verfahren angewandt.

Mit einer Lichtquelle von konstanter Helligkeit und Farbverteilung (kleine Nitralampe) wird die Zelle abwechselnd unter Zwischenschaltung von drei Schottschen Farbgläsern belichtet, die je ein verhältnismäßig enges Spektralgebiet im Rot, Grün und Blau aussieben. Die Grenzwellenlänge der Zellen liegt (vgl. weiter unten) stets zwischen 8000 und 13000 Å, also in einem Gebiet, wo die Kurve der spektralen Lichtverteilung eines nahezu schwarzen Strahlers von der Temperatur der Nitralampen recht steil verläuft. Jede Verschiebung von λ_0 um einen kleinen Betrag $\Delta\lambda$ hat zur Folge, daß ein Betrag $E_\lambda \Delta\lambda$ der Gesamtstrahlung der Lichtquelle zur Emission von Photoelektronen herangezogen wird, der stark von λ abhängt. Die Messungen, besonders hinter dem Rotfilter, sind also ein empfindlicheres Reagens auf die Verschiebung von λ_0, als es etwa eine Messung der Gesamtemission für das unzerlegte Licht der Lampe wäre (die stets nebenbei noch ausgeführt wurde). Das Ergebnis solcher „Spektralprotokolle" des Formiervorganges von zwei verschiedenen Monozellen (Kalium bzw. Cäsium auf oxydiertem Silber) zeigen die Fig. 2 und 3. Als Abszisse sind willkürlich äquidistant — die angenommenen effektiven Wellenlängen der Filter — rot, grün, blau — aufgetragen, als Ordinaten die Photoströme. Jedes Tripel zu einer bestimmten Zeit gemessener Werte ist durch einen glatten Kurvenzug verbunden. Zeichnet man die orthogonale Trajektorie dieser Kurven, so hat man eine neue Kurve, die den Verlauf des spektralen Maximums jedenfalls ganz gut wiedergibt, was auch durch Messungen im sauber spektral zerteilten Licht bestätigt wird. Bei der Cäsiumzelle (C 23, Fig. 1) hätte eigentlich noch ein Ultrarotfilter benutzt werden sollen, um das Maximum gut zur Geltung zu bringen.

Der Verlauf dieser Kurven mit der Ausheizzeit als Parameter gibt nun Anhaltspunkte für die Änderung der Austrittsarbeit und damit auch für die

Bildung der sogenannten „Monoschicht". Eine Erhöhung und gleichzeitige Rotverschiebung deutet auf Verringerung der Schichtdicke. Durch Vereinigung der Ionenstrommessungen mit dem Spektralprotokoll ergab sich eine schöne Bestätigung der Vorstellung, daß eine monoatomare Schicht die beste Emission liefert. Wenn die oberste Kurve erreicht war, sank gleichzeitig der Ionenstrom auf einen fast unmeßbar kleinen Betrag (trotz heißer Zelle, also trotz Vorhandenseins einer thermischen Emission der Kathode). Bei weiterem Erhitzen und Auspumpen blieb der Ionenstrom nach wie vor aus, der Charakter der Spektralkurven blieb erhalten, aber sämtliche Ordinaten begannen sich um proportionale Beträge zu verkürzen.

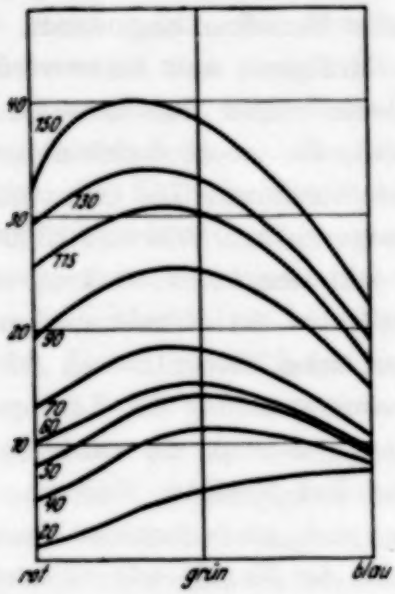


Fig. 2.
Änderung der Farbempfindlichkeit während des Ausheizvorganges einer Kaliumzelle.

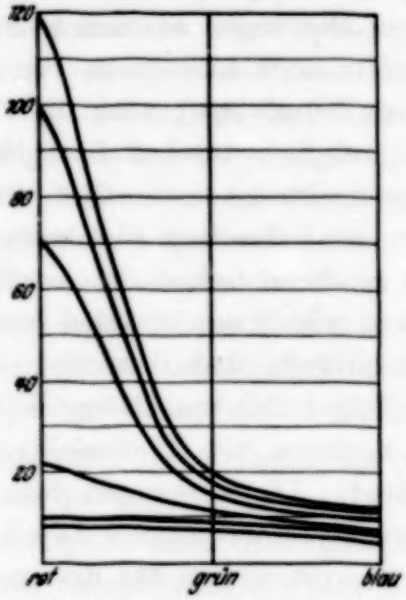


Fig. 3.
Änderung der Farbempfindlichkeit während des Ausheizvorganges einer Cäsiumzelle.

D. h. die Grenzwellenlänge bleibt konstant, aber die Emission pro Flächeneinheit wird geringer. Die ungezwungenste Erklärung hierfür ist, daß erst eine monomolekulare Bedeckung vorlag und daß jetzt die Bedeckung nicht mehr vollständig ist ($\Theta < 1$). Durch weiteres Ausheizen nimmt die Emission fortwährend ab, bis praktisch auf Null. Die Annahme, daß bei $\Theta = 1$ die langwellige Grenze am weitsten herausgeschoben wird, ist schon sehr oft vertreten worden, zuletzt an Hand des neuesten Beobachtungsmaterials von Brady.

Um eine solche Zelle, in derselben Güte wie auf der Pumpe, im abgezogenen Zustand zu erhalten, sind eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln nötig. Zunächst muß die Abschmelzstelle in einer noch viel sorgfältigeren

Weise vorentgast werden, als das bei Röhren normalerweise üblich ist. Deshalb wurde die Vorentgasung stets bis zur Erweichungstemperatur des Glases über mindestens 10 Minuten fortgesetzt. Weiter ist es nötig, überschüssiges Cäsium nicht nur von der Kathode, sondern auch von den anderen Teilen der Zelle zu entfernen, besonders von den Metallteilen der Anode. Hier scheint sich ein besonders fest haftender Überzug zu bilden, den wir durch Hochfrequenzglühen zerstörten. Auf diesen Punkt wird deshalb hingewiesen, weil er zufällig zu einer wesentlichen Verbesserung des Herstellungsverfahrens führte, von der nachher die Rede sein soll.

Das vorstehend beschriebene Verfahren lehnt sich ziemlich eng an die schon bisher in der Literatur angegebenen Fabrikationsangaben an. Jedoch haben die mitgeteilten technischen Einzelheiten dazu geführt, daß die so gebauten Zellen im allgemeinen in bezug auf Empfindlichkeit etwas besser waren als die von anderen Seiten nach demselben Verfahren hergestellten. Einen zahlenmäßigen Vergleich gibt die Tabelle.

Hersteller	Type	Strom (μA pro Lumen)
Rectron	R 7 Za	2 bis 3
Pressler	Cäsop.	etwa 12
Osram	C 23	15 bis 20

Wegen der ziemlich hohen Empfindlichkeit wurde auf eine Gasfüllung verzichtet. Die Zellen hatten eine gute Konstanz und erreichten im Probebetrieb unter Dauerstrom bei einer Belichtung von etwa 100 Lux Lebensdauern von mehreren tausend Stunden. Zwei typische graphische Lebensdauerprotokolle zeigt die Fig. 4.

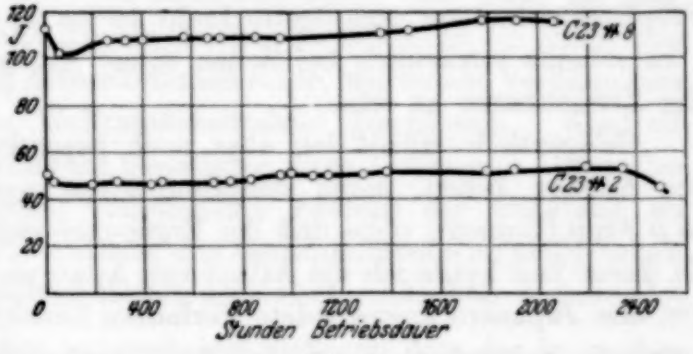


Fig. 4.
Lebensdauer von Vakuum-Cäsiumzellen.

Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung ist bei verschiedenen Exemplaren dieser Zellen merkwürdigerweise größeren Schwankungen unterworfen als die Allgemeinempfindlichkeit für weißes Licht. Normalerweise tritt ein Maximum bei 5500 Å auf und ein langwelliges Maximum zwischen 6000 und 8000 Å (vgl. Fig. 5. Ähnliche Ergebnisse fanden z. B. Ballard[1]), sowie

[1]) J. W. Ballard, Journ. Opt. Soc. Amer. **20**, 618—623, 1930, Nr. 11.

de Boer und Teves[1]). Ballard hat Maxima bei 7800 bis 8000, ein Minimum bei 5500 und einen langsamen Abfall nach der etwa bei 12000 Å liegenden langwelligen Grenze gemessen. de Boer und Teves berichten über ein Maximum bei 6700 Å und eine rote Grenze bei 1,15 μ. Von den Ergebnissen einer neueren Messung [Young und Pierce[2])] ist besonders interessant das bei 3000 Å im nahen Ultraviolett gelegene Minimum, dessen Übereinstimmung mit dem Reflexionsminimum des Silbers an der gleichen Stelle auffällig ist. Dieser Umstand gab Anlaß zu der in Abschnitt II mitgeteilten Deutung der Wirkungsweise der Diffusionskathoden. Interessant ist ferner der starke Anstieg der Emission auf der kurzwelligen Seite des ultravioletten Minimums, der Zellen dieser Art unter Umständen für Messungen im nahen Ultraviolett geeignet macht.

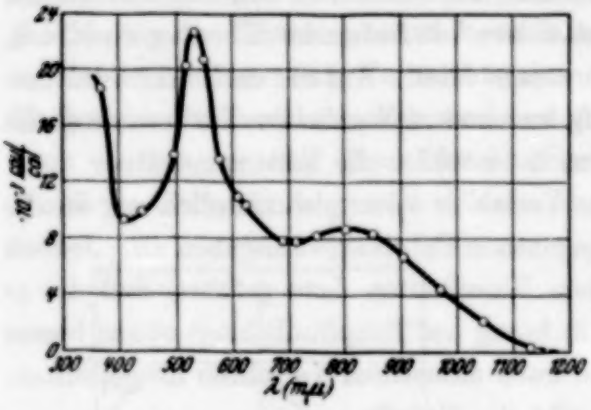


Fig. 5.
Spektrale Empfindlichkeitsverteilung einer Cäsiumzelle.

II. Diffusionskathoden. Die Bemühungen, durch technische Verfeinerung des beschriebenen Verfahrens und äußerste Sauberkeit Fortschritte zu erzielen, hatten im allgemeinen nur Zellen zur Folge, deren Empfindlichkeit für unzerlegtes Licht 15 bis 20 μAmp./Lumen erreichten. Dies scheint tatsächlich bei Zellen dieser Art ungefähr die obere Grenze des Erreichbaren zu sein.

Gelegentlich erhielt ich aber nach besonders intensivem Ausglühen der Anoden Zellen, deren Empfindlichkeit wesentlich höher lag (etwa 25 μ Amp./Lumen), ohne daß die Ergebnisse sicher reproduzierbar waren. Zu dieser Zeit lernte ich die Arbeit von Asao und Suzuki[3]) kennen. Das von den Japanern angewendete Verfahren besteht darin, daß auf die fertig formierte, monoatomare Cäsiumschicht nochmals eine dünne, vermutlich 10 bis 100 Atomlagen dicke Schicht von Silber oder Gold aufgestäubt und die Zelle einer nochmaligen Wärmebehandlung unterworfen wird.

---

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489—505, 1930, Nr. 7/8.
[2]) T. W. Young u. W. C. Pierce, Journ. Opt. Soc. Amer. **21**, 497—501, 1931, Nr. 8.
[3]) S. Asao u. M. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) **12**, 247—250, 1930, Nr. 9.

Zunächst verschwindet nach dem Aufstäuben die Emission praktisch vollständig, beim Ausheizen steigt sie jedoch rasch und erreicht einen Wert, der höher ist als vor dieser letzten Prozedur. Da wir an der Ansicht festhalten müssen, daß der Photoeffekt sich an der Oberfläche abspielt, muß man annehmen, daß zum mindesten die dünne Cäsiumschicht durch die letzte Silberschicht hindurchdiffundiert und wieder an die Oberfläche gelangt. Ich möchte daher für Kathoden dieser Art den Namen „Diffusionskathoden" vorschlagen.

Ich sah bald ein, daß ich unbewußt bei unseren zufällig gut gewordenen Zellen, eben infolge des starken Ausglühens der Anoden, dasselbe Verfahren befolgt hatte. Dann gelang auch in reproduzierbarer Weise die Herstellung solcher Zellen, deren Empfindlichkeit im allgemeinen 30 bis 35 μ Amp./Lumen, in einzelnen Fällen bis auf 40 μ Amp./Lumen getrieben werden konnte.

Asao und Suzuki haben die Bildung der Diffusionskathoden mit Zwischenschichten aus Silber und Gold untersucht. Meine Versuche mit anderen Metallen wurden zunächst wieder durch einen Zufall angeregt. Die Zwischenschicht wurde bisweilen durch sehr kurzzeitiges, starkes Hochbrennen der Wendel aufgebracht, damit man bequem mit dem Auge den als Kriterium für die Schichtdicke dienenden Farbumschlag feststellen konnte. Die so hergestellten Schichten zeigten zum Teil bessere Emission als solche, bei denen offenbar die gleiche Metallmenge durch langsame Verdampfung aufgebracht war. Da nicht einzusehen war, wieso bei langsamer und schneller Verdampfung der gleichen Metallmenge ein erheblicher Unterschied in der Wirkung herauskommen sollte, wurde auf Verdampfung des die Wendel tragenden Wolframkerndrahtes geschlossen. Kontrollversuche mit reinem Wolframdraht bestätigten diese Auffassung. Daraufhin habe ich, um einen eventuell vorhandenen Einfluß der Substanz der Zwischenschicht auf die Farbverteilung und Gesamtemission zu untersuchen, eine größere Anzahl verschiedener Metalle als Zwischenschichten angewendet.

Der Aufbau dieser Zellen unterscheidet sich von dem der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen nur dadurch, daß der Anodenfuß statt zwei Durchführungen drei besitzt und kreuzweise zu der die Trägerschicht liefernden Wolframsilberwendel eine zweite Wendel angeordnet ist, die entweder direkt aus dem zur Bildung der Zwischenschicht erforderlichen Material besteht (im Falle Wolfram) oder dasselbe in gleicher Weise auf einen Wolframkerndraht aufgewendelt trägt (bei allen leichter als Wolfram schmelzenden Metallen).

Die Zellen wurden zunächst in gleicher Weise hergestellt, wie oben beschrieben ist. An dieser Stelle wollen wir eine Überschlagsrechnung über die Dicke der bei der Oxydierung gebildeten Schicht einschieben. Als Mittelwert verschiedener Messungen wurde zur Bildung einer tiefstahlblauen Oxydschicht ein Verbrauch von 0,2 cm^3 Sauerstoff von 0° C und 760 mm Druck festgestellt. Da wir aus einer Arbeit von Campbell[1]) wissen, daß bei der Glimmentladung die Umsetzung stöchiometrisch zu Ag_2O vor sich geht, errechnet sich hieraus eine Menge von 4,06 mg oder $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm^3 Ag_2O. Unter der Annahme kubisch flächenzentrierter Packung der Ag_2O-Moleküle folgt hieraus eine Schichtdicke von 115 $m\mu$, was etwa 670 Molekülllagen entspricht. Vergleicht man diesen Wert mit der von Güntherschulze[2]) mitgeteilten Tabelle, die die Schichtdicke in Abhängigkeit von den Interferenzfarben angibt und nimmt man eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon = 9$ für Ag_2O als möglichen Wert an, so kommt der berechnete Wert in die Nähe des Blau zweiter Ordnung, was mit den Beobachtungen verträglich ist. Hierbei bliebe noch der Einfluß des Phasensprunges und der nicht bekannten Dielektrizitätskonstante des Ag_2O zu klären.

Bei der Formierung der ersten Cäsium-Monoschicht wurde darauf geachtet, daß das den Anodenaufbau (Wendel- und Abdeckplättchen nebst Halterung) tragende Gestell von anhaftenden Cäsiumschichten möglichst weitgehend befreit wurde, dadurch, daß wiederholt während der Periode des Ausheizens diese Teile mit hochfrequenten Wirbelströmen erhitzt wurden. Es mußte auch darauf geachtet werden, daß die zweite Wendel, die das Material für die Zwischenschicht enthält, sich während des Aufstäubens der Trägerschicht nicht mit Silber überzog. Deshalb wird die zweite Wendel während des Verdampfens des Silbers ebenfalls geglüht. Vor dem Aufbringen der zweiten Schwermetallschicht (Zwischenschicht) wurde nach dem oben beschriebenen Dreifarbenverfahren die spektrale Ausbeute abgeschätzt und nach dem zweiten, endgültigen Formieren diese Abschätzung wiederholt. Die Ausheiztemperaturen bei der letzten Formierung liegen bei 150 bis 220° C. Die genaue Innehaltung einer bestimmten Ausheiztemperatur bei der zweiten Formierung ist weniger wichtig als bei der Bildung der ersten Cäsium-Monoschicht.

An Zellen der unter I. beschriebenen Bauart wurde der Einfluß verschiedener Zwischenmetalle untersucht und zwar: Tantal, Molybdän, Eisen, Wolfram, Platin, Nickel, Kupfer und Gold. Die Erwartung, daß

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. (7) **12**, 173—185, 1931, Nr. 75.
[2]) A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **65**, 230, 1921.

sich ein Einfluß dieser Metalle auf die Ausbeute und spektrale Emissionsverteilung bemerkbar machen würde, hat sich bestätigt. Dagegen ist es vorläufig nicht gelungen, Zusammenhänge zwischen diesen Größen und den Eigenschaften der Zwischenmetalle aufzufinden. In Fig. 6 sind Kurven der Spektralverteilung wiedergegeben, welche relativ zu einer in absolutem Maß geeichten Zelle (Fig. 5) aufgenommen sind[1]).

Der Monochromator (Dr. C. Leiss, Berlin-Steglitz) erlaubte leider nur Messungen zwischen 4500 und 7750 Å. Die Kurven (Fig. 6) zeigen, daß das bei etwa 5300 Å liegende, im allgemeinen dem Cäsium zugeschriebene Maximum bei allen untersuchten Metallen genau an der gleichen Stelle liegt. Wie orientierende Messungen mit einer anderen Anordnung zeigten,

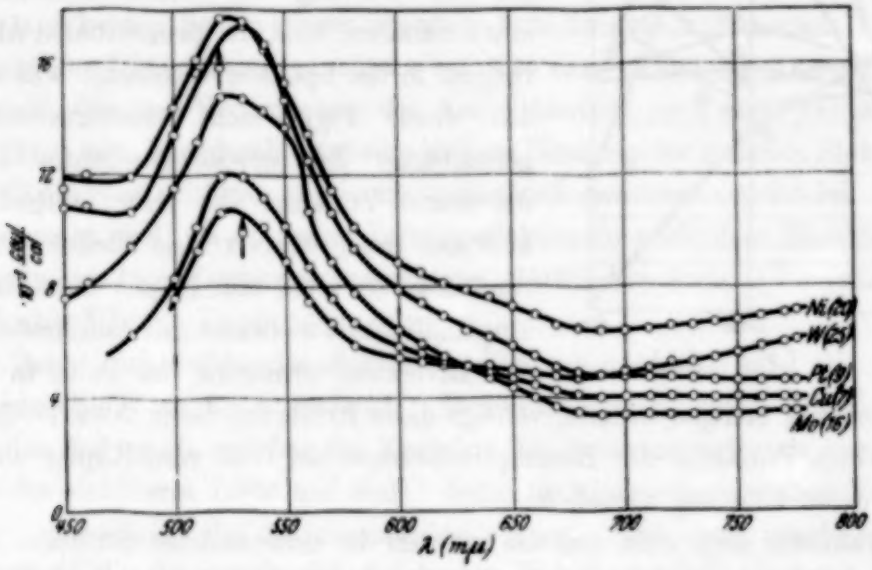


Fig. 6.
Spektrale Empfindlichkeitsverteilung von Diffusionskathoden.

gilt dies auch in den meisten Fällen für das im nahen Ultrarot bei 7900 bis 8000 Å liegende zweite selektive Maximum. Verschieden sind bei den verschiedenen Metallen Höhe der Maxima und Tiefe der Minima. Es zeigte sich jedoch, daß die Werte auch bei Zellen mit gleichem Zwischenmetall so stark streuen, daß daraus keine allgemeinen Schlüsse zu ziehen sind.

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses der Schichtdicke wurden aus dem nach dem Dreifarbenverfahren aufgenommenen Protokollen die Differenzen der Ausbeuten bei den drei Filterfarben Blau, Grün und Rot

[1]) Für die Eichung der Zelle bin ich Herrn Dr. Fleischer, Dresden, zu Dank verpflichtet.

abgeleitet. (Die Durchlässigkeitskurven dieser Filter, gemessen mit einem lichtelektrischen Spektralphotometer, finden sich bei Sewig, Bähr und Zincke[1]). Die Wellenlängen maximaler Durchlässigkeit liegen bei 4500, 5300 und über 7500. Diese Differenzen, die also einen Anhalt für die Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Ausbeuten in den verschiedenen Spektralbezirken geben, sind in Fig. 7 dargestellt; jede der Kurven ist aus Messungen an einer Anzahl von Fällen mit dem gleichen Zwischenmetall gemittelt. Während bei fast allen Metallen die Gesamtempfindlichkeit bei der Bildung der Diffusionskathoden stark zunahm, sind die prozentualen Änderungen in der Spektralverteilung, wie man aus dieser Figur sieht, verhältnismäßig geringfügig. Eine gewisse Ausnahme bildet die starke Zunahme der Grünempfindlichkeit bei Gold, Kupfer und Nickel. Während man bei Gold und Kupfer diese Grünempfindlichkeit vielleicht mit dem Ansteigen des Reflexionsvermögens im Grün in Zusammenhang bringen könnte, versagt diese Erklärung beim Nickel. Auch die geringe Zunahme der Rotempfindlichkeit bei Gold und Kupfer würde gegen diese Deutung sprechen.

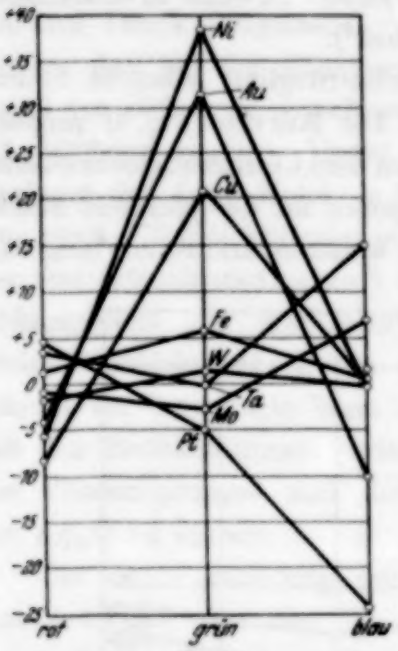


Fig. 7.

Praktisch zeigt sich, daß die meisten der untersuchten Schwermetalle eine erhebliche Zunahme der Allgemeinempfindlichkeit ermöglichen, besonders Nickel, Wolfram und Tantal, ohne einen erheblichen Einfluß auf die spektrale Emissionsverteilung zu haben. Für die Herstellung von Zellen, die sich der Empfindlichkeitskurve des menschlichen Auges anpassen bzw. günstig durch Filter anpassen lassen, ergibt sich weiterhin der Rat, Zwischenschichten aus Nickel, Gold oder Kupfer zu verwenden. Von diesen wiederum scheint Nickel in bezug auf Allgemeinempfindlichkeit die günstigsten Ergebnisse zu liefern. Es muß jedoch betont werden, daß die bisher vorliegenden Ergebnisse noch nicht zu einer völligen Klärung des Verhaltens der Zwischenschichten ausreichen.

Um Anhaltspunkte für eine Deutung der beobachteten Eigenschaften der Zellen zu gewinnen, soll kurz zusammengestellt werden, was über den Aufbau der Schichten bekannt ist.

[1]) R. Sewig, L. Bähr u. A. Zincke, ZS. f. Instrkde. **51**, 482, 1931.

Bei der Oxydierung der Silberträgerschicht durch Glimmentladung in Sauerstoff bildet sich eine mehere hundert Atomlagen dicke Schicht von Ag_2O. Beim Eindestillieren von Cäsium und bei dem nachfolgenden Formieren der Monoschicht wird das Silberoxyd quantitativ reduziert. Es liegt dann eine Schicht vor, in welcher neben Cs_2O Silber in feinverteilter Form vorhanden ist. Nach Campbell[1]) ist es möglich, daß das Silber im Cs_2O in Form einer Mischkristallegierung oder einer festen Lösung eingebettet ist. Eine solche Schicht allein ist nicht imstande, eine hohe lichtelektrische Emission zu liefern. Es muß also eine oberflächliche, fest gebundene Schicht von Cäsium vorhanden sein, von der wir annehmen, daß sie aus Cs^+-Ionen besteht, die in einatomarer Schicht adsorbiert sind. Wesentlich scheint hierbei zu sein, daß durch die Unsymmetrie der Potentiale auf beiden Seiten dieser obersten Schicht eine Polarisation auf den Rumpf der Cäsiumionen ausgeübt wird, also eine elektrische Doppelschicht entsteht, die eine Verringerung der Austrittsarbeit nach dem Vakuum hin zur Folge hat. Hierdurch wäre eine lockere Bindung der äußeren Elektronen des Cäsiums zu erklären, die ja die tatsächlich emittierten lichtelektrischen Elektronen sind, da an freien Leitungselektronen nach dem Energie- und Impulssatz keine optische Adsorption stattfinden kann [Thamm und Schubin[2])].

Beim Aufstäuben der Schwermetallzwischenschicht wird die äußere Cäsiumschicht zunächst bedeckt. Dementsprechend sinkt die Emission auf den Betrag ab, welcher der Emission des Zwischenmaterials entspricht, also für sichtbares Licht auf Null. Beim nachfolgenden zweiten Formiervorgang erscheint die Cäsiumemission wieder. Also muß mindestens die oberflächliche Cäsiumschicht durch das Zwischenmetall hindurch wieder an die Oberfläche diffundieren. Da nach dem oben Gesagten keine wesentliche Änderung der Spektralverteilung, also auch nicht der Austrittsarbeit, vorkommt, müssen wir annehmen, daß auch mindestens eine Atomlage Sauerstoff mit hindurchdiffundiert (vgl. unten). Diese Ansicht hat Schottky bereits vor etwa einem halben Jahre in einer Diskussionsbemerkung vertreten. Als Ursache für die größere Gesamtemission kann man annehmen, daß die optische Absorption in der nur eine Atomlage dicken aktiven Schicht sehr gering ist und daß im Falle der alten Monoschichten der größte Teil des durchgelassenen Lichtes in der porösen, nahezu optisch schwarzen Cs—O—Ag-Mischschicht absorbiert wird, während bei den Diffusionskathoden ein beträchtlicher Teil des durch die aktive Oberflächenschicht

[1]) N. R. Campbell, Phil. Mag. (7) **12**, 173—185, 1931, Nr. 75.
[2]) I. Thamm u. S. Schubin, ZS. f. Phys. **68**, 97—113, 1931, Nr. 1/2.

hindurchgelassenen Lichtes an der Zwischenschicht reflektiert wird und wiederholt zur Absorption kommt. Für diese Deutung spricht die verstärkte Grünempfindlichkeit von Kupfer und Gold als Zwischenschichten in dem Gebiet stark ansteigenden Reflexionsvermögens; gegen diese Erklärung spricht die bei Kupfer und Gold praktisch unveränderte Rotempfindlichkeit und die stärkere Grünempfindlichkeit von Nickel, die sich aus dem Verlauf des Reflexionsvermögens im sichtbaren Gebiet nicht erklären läßt.

Zur Deutung des Auftretens des ultraroten Maximums liegen verschiedene Ansätze vor. Bei unserer Unkenntnis von den optischen Konstanten der beteiligten Schichten kann zunächst nicht einmal als sicher gelten, daß das auftretende Maximum wirklich ein echtes (d. h. auf absorbierte Energie bezogenes) selektives Maximum ist und nicht etwa auf selektive Absorption in dem betreffenden Spektralgebiet zurückgeführt werden muß. So wenig wahrscheinlich diese Deutung ist, läßt sie sich nicht ohne weiteres widerlegen, da sämtliche Spektralmessungen an derartigen Schichten, einschließlich der oben mitgeteilten, auf einfallende und nicht auf absorbierte Energie bezogen sind. Wenn man aber annimmt, was nach Thamm und Schubin (l. c.) als sicher gelten kann, daß die beobachteten lichtelektrischen Elektronen an der Oberfläche ausgelöst werden, so muß man, um das Übereinstimmen der selektiven Maxima bei 8000 Å im Falle der gewöhnlichen Monoschichten und der Diffusionskathoden auf eine selektive Absorption zurückführen zu können, diese dem Cäsium selbst zuschreiben. Aus den wenigen bis heute vorliegenden Messungen der optischen Konstanten des metallischen Cäsiums (vgl. Nathanson im Landolt-Börnstein, 1. Ergänzungsband, S. 463) ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte für das Vorliegen einer starken Wellenlängenabhängigkeit der optischen Konstanten.

Eine bessere Deutung für das selektive Maximum ergibt sich aus den Anschauungen von Fowler[1]), Campbell[2]), Olpin[3]) und Frenkel[4]) über die selektive Durchlässigkeit von Schichten einer bestimmten Potentialverteilung für Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit.

Da die vorliegenden Theorien noch starke, nicht vollständig zutreffende Vereinfachungen enthalten — sie sind besonders für wasserstoffähnliche

[1]) R. H. Fowler, vgl. N. R. Campbell[2]).
[2]) N. R. Campbell, in J. S. Anderson, Photoelectric cells and their applications, London 1930.
[3]) A. R. Olpin, Phys. Rev. (2) **37**, 464—465, 1931, Nr. 4.
[4]) J. Frenkel, Phys. Rev. (2) **38**, 309—320, 1931, Nr. 2.

Atome aufgestellt —, kann man eine vollständige und quantitative Deutung des Beobachtungsmaterials nicht erwarten. Mit gewissen Unterschieden in der Lage des selektiven Maximums im Falle der gewöhnlichen Monoschichten und der Diffusionskathoden müßte man aber nach diesen Theorien rechnen, weil die Potentiale der Ag—O—Cs-Mischschicht im ersten und der Schicht des aufgestäubten Fremdmetalls im zweiten Falle sicherlich verschieden sind. Ob es gelingt, die beobachteten Änderungen der spektralen Energieverteilung auf diese Weise zu erklären, müssen weitere Versuche zeigen.

Auf Grund des Umstandes, daß die bisher ermittelten Änderungen der Austrittsarbeit und der Höhe des selektiven Maximums in keinem plausiblen Verhältnis zu der Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit bei den Diffusionskathoden stehen, nehme ich jedoch an, daß die Wirksamkeit der aufgestäubten Zwischenschicht hauptsächlich in einer Erhöhung der Absorption in der wirksamen Kathodenschicht, wahrscheinlich infolge der Zurückstrahlung des beim ersten Durchgehen durch die wirksame Oberflächenschicht nicht absorbierten Lichtes besteht.

Ergebnisse. Durch geeignete Zwischenmetalle, besonders Nickel, Wolfram und Tantal gelang es, die Ausbeute der Zellen in einzelnen Fällen auf 40 bis 48, in einem Falle auf 52 μ Amp./Lumen zu steigern.

Die Zellen, deren Herstellung und Eigenschaften vorstehend beschrieben wurden, sind 1930 und 1931 im Laboratorium für Photozellen der Osram-Röhrenfabrik unter Mitwirkung der Herren Henschel und Hermann hergestellt; die Messungen wurden im Sommer 1931 im Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden ausgeführt.

Ultraviolettabsorption von Nitraten und Chromaten bei 20° K[1]).

Von **Hildegard Schaumann** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1932.)

Die Absorptionsspektren der Nitrate von Na, K und Ba sowie des Kaliumchromats und -bichromats im gelösten wie im kristallinen Zustand werden bei Zimmertemperatur und bei 20° K im Spektralgebiet zwischen λ 4200 und λ 2400 photographiert. Die Nitrate werden in 0,1 bis 1,7 mm dicken Kristallen, die Chromate in auf Quarzplatten aufgedampften Schichten der Dicke einiger Zehntel μ untersucht. Es zeigt sich, daß die Spektren der Kristalle bei Zimmertemperatur gegen die Lösungsspektren im allgemeinen nach kürzeren, zum Teil aber auch nach längeren Wellen zu verschoben sind. Bei tiefen Temperaturen zerfallen die untersuchten Banden durchweg in eine größere Zahl von Einzelbanden, die in allen Fällen einen gegenseitigen Abstand von 800 $cm^{-1} \pm 100$ haben. Eine beim Kaliumnitrat beobachtete weitere Aufspaltung wird mit dem Pleochroismus des Kristalls in Zusammenhang gebracht und dieser im polarisierten Licht qualitativ nachgewiesen. Gleichzeitig mit der Aufspaltung tritt, anscheinend in allen Fällen, eine beträchtliche Abnahme der Gesamtabsorption in der betreffenden Bande ein.

Vorbemerkungen. Die Lichtabsorption von Salzen ist schon vielfach untersucht worden und hat zu interessanten theoretischen Überlegungen Anlaß gegeben. So wurde das Verhalten der einfachsten Elektrolyte, der Halogenide, in Lösung durch die Untersuchungen von Scheibe und Mitarbeitern[2]) nennenswert geklärt. Die Spektren der dissoziierten Salze ließen sich im Sinne von Franck als Elektronenaffinitätsspektren deuten[3]). Ein Vergleich der sich danach ergebenden Daten mit denen des Halogenatoms und mit einigen elektrochemischen Beziehungen bestätigte diese Anschauung.

Die Bedingungen werden in vieler Beziehung übersichtlicher, wenn man das Studium der Absorption von der gelösten an die feste Substanz verlegt. Pohl und seinen Schülern[4]) ist es gelungen, mittels lichtelektrischer Photometrie an etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mm dünnen Schichten die ultravioletten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide festzustellen. Auch bei diesen Banden besteht der Elementarakt in der Loslösung des Valenzelektrons vom Halogenion. Eine andere, ebenfalls im Pohlschen Institut[5]) ausgearbeitete Methode

---

[1]) Berliner Dissertation.
[2]) Zuletzt: E. Lederle, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 121, 1930.
[3]) J. Franck u. G. Scheibe, ebenda (A) **139**, 22, 1928.
[4]) Zuletzt: R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.
[5]) R. Hilsch, ebenda **44**, 860, 1927; A. Smakula, ebenda **45**, 1, 1927.

der Untersuchung von Absorptionsspektren ist die des Einbaues des in verschwindender Konzentration dosierten fraglichen Moleküls bzw. Ions in das Gitter einer im interessierenden Spektralgebiet durchlässigen, am besten isomorphen Verbindung. Es entsteht ein Mischkristall, in dem größenordnungsgemäß jedes millionte reguläre Ion durch ein Fremdion ersetzt ist. Dieses Verfahren kommt besonders für sehr stark absorbierende Substanzen in Betracht, deren Herstellung in genügend geringer Schichtdicke technischen Schwierigkeiten begegnet. Hilsch und Pohl[1]) haben an Tl- und Pb-Halogeniden nachgewiesen, daß das Spektrum der reinen Verbindung mit dem der in feiner Verteilung in einem Alkalihalogenidgitter „gelösten" immerhin für die langwelligsten Banden im wesentlichen übereinstimmt. Daß das Fremdion genau gleichen Kräften unterliegt wie in seinem eigenen Gitter, kann man naturgemäß nicht erwarten. Auch das Absorptionsspektrum der in Alkalihalogenidgitter eingebauten Anionen NO_3 und NO_2 ist darin annähernd reproduzierbar, jedoch nicht dasjenige der Anionen CO_3 und SO_4[2]).

In Molekülen mit komplexen Ionen können neben der Elektronenaffinität auch innere Elektronensprünge zur Absorption Veranlassung geben. Auch solche Banden sind in wässerigen Lösungen von Nitraten u. a. untersucht worden. Hier fehlen bis jetzt alle Angaben für reine Kristalle. Sie sind jedoch darum besonders interessant, weil in ihnen durch Überlagerung der Kernschwingungsfrequenzen eine Struktur zu erwarten ist, wenn durch tiefe Temperaturen Störungen nach Möglichkeit ausgeschaltet werden, wie dies ja z. B. beim Benzol von Kronenberger und Pringsheim[3]) und von Kronenberger[4]) beobachtet worden ist. Daß die Kernschwingungsfrequenzen selbst in wässerigen Lösungen und erst recht in Kristallen schon bei Zimmertemperatur sehr scharf definiert sind, geht aus den bekannten Beobachtungen am Ramaneffekt hervor[5]). Die Verwaschenheit der Absorptionsbanden wie sie meist in Erscheinung tritt, ist also offenbar auf die durch intermolekulare Starkeffekte verursachte Unschärfe des Elektronensprunges zurückzuführen. Umgekehrt ist ein Auftreten einer von den Kernschwingungen herrührenden Feinstruktur gerade in solchen Verbindungen zu erwarten, welche Ramanlinien aufweisen, in denen also die Kernschwingungsfrequenz mit einem Elektronensprung gekoppelt sein

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.
[2]) I. Maslakowez, ebenda **51**, 696, 1928.
[3]) A. Kronenberger u. Peter Pringsheim, ebenda **40**, 75, 1926.
[4]) A. Kronenberger, ebenda **63**, 494, 1930.
[5]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Julius Springer, 1931 (Tabelle).

kann. So kommt den Nitraten eine Ramanfrequenz von $\sim 1050\,cm^{-1}$ zu[1]), die, wie es bei den Ramanlinien meistens der Fall ist, gerade der inaktiven Schwingung der NO_3-Gruppe entspricht. Andererseits haben wässerige Nitratlösungen eine für das NO_3-Ion charakteristische Elektronen-Absorptionsbande mit Maximum bei λ 3020 (Maximum des molekularen Extinktionskoeffizienten ε etwa 6,4)[2]). Demselben Ion kommt nach Scheibe[3]) noch eine zweite Bande zu, deren $\lambda_{max} = 1936$ Å (ε_{max} etwa 12000). In der vorliegenden Arbeit wurde aus methodischen Gründen nur die langwellige der beiden Banden untersucht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Chromaten. Kaliummonochromat hat in wässeriger Lösung zwei Absorptionsbanden bei etwa λ 3700 ($\varepsilon_{max} \sim 4470$) und λ 2700 ($\varepsilon_{max} \sim 3550$)[4]), von denen die langwellige einen langen Ausläufer ins Sichtbare hat und die hellgelbe Farbe der Verbindung bestimmt. Gemäß der Stellung des Chroms im periodischen System ist der die Bande bei λ 3700 veranlassende Elektronensprung im CrO_4-Radikal dem Chromatom zuzuschreiben.

Zur Orientierung über das Spektrum des Kaliumbichromats wurde dieses in Lösung über den Spektralbereich von $\sim \lambda$ 5800 bis λ 2200 mit dem Monochromat verglichen (Fig. 1). Die Konzentrationen waren: K_2CrO_4 0,0004 n, $K_2Cr_2O_7$ 0,0002 n. Das Bichromat hat zwei Absorptionsbanden; der Schwerpunkt der langwelligeren liegt bei λ 3500, ist demnach gegen den entsprechenden des Monochromats um $\sim 1500\,cm^{-1}$ nach kurzen Wellen verlagert. Die Lösungsspektren lassen schließen, daß die Bande des Bichromats nach beiden

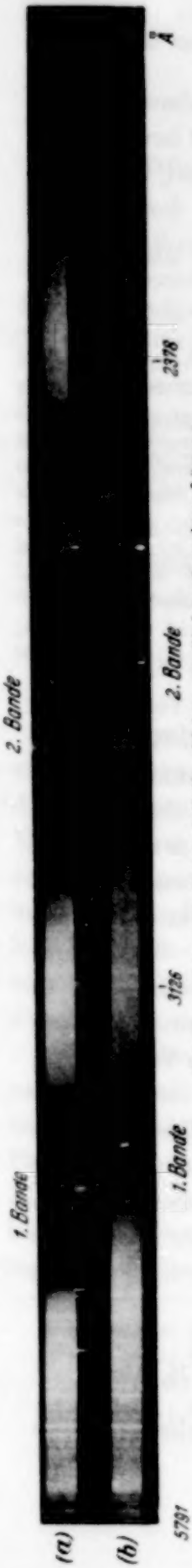


Fig. 1. Kaliummonochromat (a) und Kaliumbichromat (b) in wässeriger Lösung.

[1]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Julius Springer, 1931 (Tabelle).

[2]) H. v. Halban u. J. Eisenbrand, ZS. f. phys. Chem. (A) **132**, 401, 1928; H. v. Halban, ZS. f. Elektrochem. **34**, 489, 1928; R. A. Morton u. R. W. Riding, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 717, 1927.

[3]) G. Scheibe, Ber. d. D. Chem. Ges. **59**, 1321, 1926.

[4]) Int. Crit. Tables V, S. 330; H. Fromherz, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 301, 1928.

Seiten bedeutend langsamer abfällt; die rötlichere Farbe des letzteren beweist, daß die beiden Absorptionskurven sich schneiden müssen (schätzungsweise bei λ 4300).

Aus technischen Gründen gelangten nur die langwelligen Banden der beiden Chromate zur Untersuchung. —

Die Nitratkristalle waren durch bloßes Verdunstenlassen ihrer bei einer mittleren Zimmertemperatur gesättigten, keimfrei filtrierten wässerigen Lösung in der benötigten Größe zu erhalten. Es gelangten Plättchen von 3×3 bis 4×4 mm^2 Fläche und 0,1 bis 1,7 mm Dicke (gemessen mit der Mikrometerschraube) zur Verwendung, die alle für das Auge durch und durch klar und störungsfrei sein mußten. Sie wurden mittels federnder Nickelblechblendchen (von 3,5 mm und kleinerer Öffnung) an ein rundes Messingdiaphragma (der Öffnung 3,5 mm) angeschraubt, das einen Durchmesser von 3 cm hatte.

Die um Größenordnungen höheren Extinktionskoeffizienten der Chromate zwangen dazu, letztere in bedeutend kleineren Schichtdicken zu untersuchen. Die Chromatschichten wurden daher im Vakuum aus dem Schmelzfluß auf Quarzplatten aufgedampft. Das Kristallpulver befand sich in einem Platinschiffchen, das durch den Sekundärstrom eines Niederspannungstransformators geheizt wurde; das Vakuum betrug $\sim 10^{-4}$ mm. Die Schichtdicken lagen zwischen 1,0 und 0,5 μ (geschätzt aus den Interferenzfarben).

Den Absorptionshintergrund für die Nitratspektren lieferte das auch von Kronenberger (l. c.) benutzte Wasserstoff-Geisslerrohr [im wesentlichen nach Bay und Steiner[1]) konstruiert], unter den gleichen Betriebsbedingungen. Für die Chromate wurde eine kleine Wolframspindellampe (10 Volt, 4,35 Amp.) verwandt.

Das Quarz-Dewargefäß der lichten Weite 3,5 cm, in das das Messingdiaphragma bzw. die Quarzplatten an einem Halter hineingehängt wurden, hatte im unteren Teil vier eingeschmolzene planparallele Quarzfenster (siehe Kronenberger und Pringsheim, l. c.) für den Ein- und Austritt des Lichtes. Der Quarzspektrograph (mit Cornuprisma) war von Schmidt & Haensch, Berlin; auf der photographischen Platte hatten die Hg-Linien λ 3132 und λ 3126 einen Abstand von $\sim$ 0,4 mm.

Fig. 2 zeigt das Schema des Strahlengangs bei den Aufnahmen. Das Fenster F wurde durch einen Quarz-Flußspat-Achromaten A_1 stark verkleinert auf die Schicht S abgebildet, diese durch einen zweiten Achromaten A_2 auf den Spalt Sp.

[1]) J. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927; **59**, 48, 1929.

Vorversuche mit flüssiger Luft an Natriumnitrat ergaben kaum einen Effekt, daher wurde weiterhin nur noch mit flüssigem Wasserstoff gearbeitet. Dieser ist in dem ganzen fraglichen Spektralgebiet durchlässig, so daß die Schichten während der Aufnahme in ihn eintauchen konnten.

Es wurde auf Agfa-Ultra-Spezialplatten photographiert. Die Belichtungszeiten variierten zwischen 7 min. und $1^1/_2$ h. Die Spaltbreite betrug 0,03 bis 0,05 mm.

Alle verarbeiteten Substanzen waren Kahlbaumprodukte.

Die Spektren wurden mit dem Zeissschen Registrierphotometer der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Verhältnis 1 : 1 durchphotometriert[1]), und zwar jeweils zwei Aufnahmen derselben Schicht bei Zimmertemperatur und bei 20° K zusammen mit dem kontinuierlichen Hintergrund allein (dieser zur Kontrolle) mit gleicher Empfindlichkeit. Die quantitative Messung der Absorption wurde einer späteren Arbeit vorbehalten.

Auf den Abzügen der Photometerkurven wurden die relativen Maxima so genau wie möglich markiert und ihre Abstände mit dem Anlegemaßstab

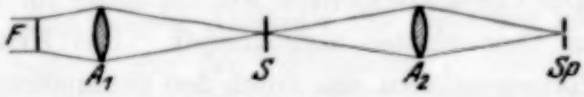


Fig. 2. Strahlengang.

ausgemessen. Als Bezugswellenlängen dienten teils die in der Wasserstofflampe auftretenden, teils im Vergleichsspektrum photographierte Hg-Linien eines Quecksilberbogens.

Die Fehlerabschätzung ergab für die errechneten Wellenlängen einen mittleren Fehler von $\pm$ 10 Å, der für scharfe Maxima etwas kleiner wird. Eine zweite, völlig unabhängige Auswertung einer der Photometerkurven bestätigte diese Abschätzung. Die angegebenen Frequenzdifferenzen sind dementsprechend auf $\pm$ 100 cm^{-1} ungenau.

1. Nitrate.

1. Versuchssubstanzen. Die drei untersuchten Nitrate kristallisieren wasserfrei.

Natriumnitrat (rhomboedrisch) ist isomorph mit Kalkspat. Die aus den Lösungen von „$NaNO_3$ D. A. B. 6“ gewachsenen Rhomboeder ließen sich mit Giletteklingen zu zum Teil genügend großen Plättchen spalten,

[1]) Zu orientierenden Prüfungen der Spektralaufnahmen stellte mir Herr Prof. Friedrich das Koch-Goossche Registrierphotometer des Instituts für Strahlenforschung zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle bestens danken möchte.

die dann in untersättigter Lösung auf die nötige Dünne (0,2 bis 0,3 mm) abgelöst wurden. (Darunter Nr. 2, 0,29 mm dick.) Dadurch bekamen sie eine wellige Oberfläche, was für qualitative Absorptionsmessung nicht besonders ins Gewicht fiel. Ferner gelangte ein beidseitig unbearbeitetes, 0,28 mm dickes Spaltstück zur Untersuchung.

Die kubischen Bariumnitratkristalle wurden auf Schmirgelpapier abgeschliffen und dann ebenfalls dünn gelöst, auf 0,2 bis 0,1 mm herunter. Nr. 5b (< 0,15 mm) stammte (nebst Kristallen anderer Versuchssubstanzen) aus der Sammlung von C. Goldbach-Zell (Baden), Nr. 7 (< 0,18 mm) aus einer Lösung von „$Ba(NO_3)_2$ reinst kryst. D. Ap. V.".

Kaliumnitrat ist rhombisch-pseudohexagonal (isomorph mit Aragonit). Anfangs wurde als Ausgangsmaterial „KNO_3 D. A. B. 6" genommen (daraus Nr. 3a, 0,4 mm dick), später „KNO_3 zur An." (daraus Nr. 11b und 12, 2,00 mm). Auch gelangten Teile eines größeren Kristalls aus einer mineralogischen Sammlung (abgekürzt: „Min.-Kristall") zur Untersuchung. Sämtliche Stücke wurden abgeschmirgelt und die Plättchen dann mit Zinnasche und Weingeist poliert (Dicke 0,4 bis 2,15 mm).

An allen untersuchten Kaliumnitratschichten war nach ihrer viertelstündigen Belichtung mit dem Wasserstoffkontinuum eine schwache Gelbfärbung bemerkbar, die nicht näher verfolgt wurde.

Versuche, Bleinitrat in hinreichend dünnen Schichten zu erhalten, schlugen fehl.

2. Qualitativer Vergleich der Absorption von Lösung und Kristall bei Zimmertemperatur. Die Lage der (langwelligen) Nitratbande ist für die Lösungen und für die einzelnen Kristalle nicht identisch. Zum Vergleich wurden die verschiedenen Spektren übereinander photographiert; siehe Fig. 3. Die Optik und die Expositionsdauer von 15 min (und selbstverständlich die Lampenstromstärke) waren bei allen Aufnahmen dieselben; an die Stelle des Dewargefäßes mit den Kristallschichten kam bei den Lösungsaufnahmen der gefüllte Quarztrog der inneren Dicke 3 cm.

Von Kaliumnitrat konnten aus den selbstgezüchteten Kristallen keine Einzelstücke der notwendigen Dicke und Klarheit erhalten werden. So wurden zwei Plättchen aneinander gelegt [$\sim (1{,}0 + 1{,}0)$ mm]. Die relativ stärkere Schwächung des Gesamtspektrums dieses Nitrats dürfte von der Streuung an den vier Polierflächen und von der vermehrten inneren Streuung herrühren.

Man sieht, daß, wie zu erwarten, die Absorptionsbande in den drei wässerigen Lösungen nach Lage und Intensität übereinstimmt; in den Kristallen dagegen verhält sie sich individuell. Im festen Kaliumnitrat

Tabelle 1.

Lage der Absorptionsbande in den drei Nitraten.

(Eingeklammerte Zahlen s. Ziff. 5. Verlagerung nach langen Wellen negativ.)

	Wäss. Lösg.	KNO_3	$NaNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
Lage des Schwerpunktes in Å	3020 (3020)	3040 (3030)	2915 (2990)	2775 (2900)
$\delta\lambda$ gegen Lösung in Å . . .	0 (0)	− 20 (− 10)	105 (40)	245 (120)
$\delta\nu$ gegen Lösung in cm^{-1} . .	0 (0)	− 200 (− 100)	1200 (300)	2900 (1400)

ist sie gegen die Lösungsbande schwach nach kleineren, im festen Natrium- und Bariumnitrat zunehmend nach größeren Frequenzen zu verlagert;

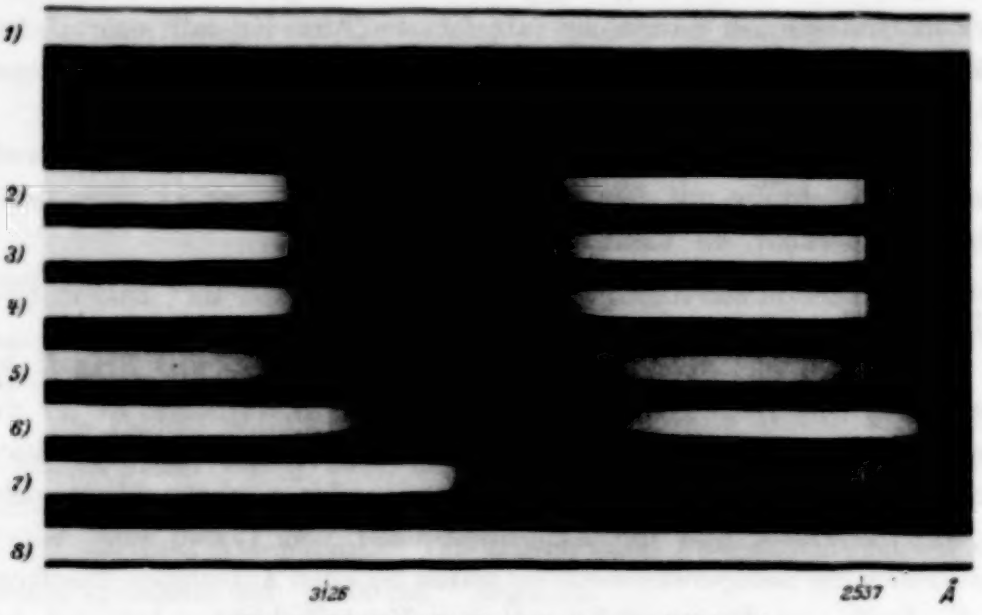


Fig. 3. Die Nitratbande in Lösung und Kristall.

1. Wasserstoffkontinuum + Dewargefäß.

Lösungen:

2. $NaNO_3$ D. A. B. 6 . . . . . 0,150 n entspr. $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm²,
3. KNO_3 zur An. . . . . 0,150 n entspr. $4{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm²,
4. $Ba(NO_3)_2$ reinst krist. D. Ap. V. 0,075 n entspr. $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm².

Kristallschichten (aus denselben Substanzen):

5. KNO_3 Nr. 11 b u. 12 . . . ~ 2,0 mm dick entspr. $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ Mol/cm²,
6. $NaNO_3$ Spaltstück . . . . 0,28 mm dick entspr. $7{,}4 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm²,
7. $Ba(NO_3)_2$ Nr. 7 . . . . . < 0,18 mm dick entspr. $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm².

8. Wasserstoffkontinuum + Dewargefäß.

vgl. Tabelle 1. Der Anstieg der kurzwelligen Bande verschiebt sich bei Natriumnitrat etwa der langwelligen parallel, bei Kaliumnitrat scheint

eher das Umgekehrte der Fall zu sein; die benutzte Bariumnitratschicht läßt keinen direkten Vergleich zu.

Die Konzentrationen der Lösungen wurden, soweit tunlich, zusammen mit der Dicke der Kristallschichten roh auf gleich starke Absorption abgeglichen. (Das Bariumnitratplättchen Nr. 7 absorbierte bei Zimmertemperatur relativ zu stark, bei 20° K aber etwa so stark wie das Natriumnitratplättchen derselben Temperatur; siehe Ziff. 3. Wegen der schwierigen Herstellung dünnerer Schichten aus gezüchteten Stücken wurde es auch zu dieser Aufnahme verwendet.) Die ganze Art des durchgeführten Vergleichs ist durchaus qualitativ. Aus den beigefügten Zahlen Mol/cm² läßt sich immerhin schließen, daß das Beersche Gesetz beim Übergang zum kristallinischen Zustand für Kaliumnitrat sicherlich nicht erfüllt ist; der Kristall absorbiert größenordnungsgemäß schwächer als die Lösung (vgl. hierzu Ziff. 4). Dasselbe dürfte, wenn auch weniger ausgeprägt, bei Natriumnitrat der Fall sein.

3. *Natrium- und Bariumnitrat.* In Tabelle 2 ist, zum Teil vorgreifend, die Schwerpunktsverlagerung der Absorptionsbande bei der Temperaturerniedrigung auf 20° K für alle untersuchten Substanzen angeführt. Wie man daraus ersieht, ist die Verschiebung nach kurzen Wellen für Natrium- und Bariumnitrat praktisch gleich groß, etwa 600 cm^{-1}, der gegenseitige Abstand von $\sim 1700\ cm^{-1}$ (Tabelle 1) der beiden λ 3020-Banden bleibt bei der tiefen Temperatur erhalten. Der Anstieg der λ 1936-Bande verschiebt sich bei beiden Nitraten mit der langwelligen Bande parallel um ein entsprechendes Stück nach dem Ultraviolett zu, bei Bariumnitrat vielleicht verhältnismäßig zu wenig.

Tabelle 2.

Verlagerung des Bandenschwerpunktes beim Übergang zu 20° K.
(Verlagerung nach langen Wellen negativ.)

Substanz	λ_{max} bei Zimmertemperatur	$\delta\nu$ in cm^{-1}	λ_{max} bei 20° K
$NaNO_3$ Nr. 2	2910	500	2870 (*C*)
$NaNO_3$ Spaltstück	2920	600	2870 (*C*)
$Ba(NO_3)_2$ Nr. 5b	2775	700	2720 (*C*)
$Ba(NO_3)_2$ Nr. 7			2730 (*C*)
KNO_3 Nr. 3a	3040	— 400	3070 (*CD*)
K_2CrO_4 Nr. 6			3670 (*C*)
K_2CrO_4 Nr. 8	3650	— 100	3660 (*C*)

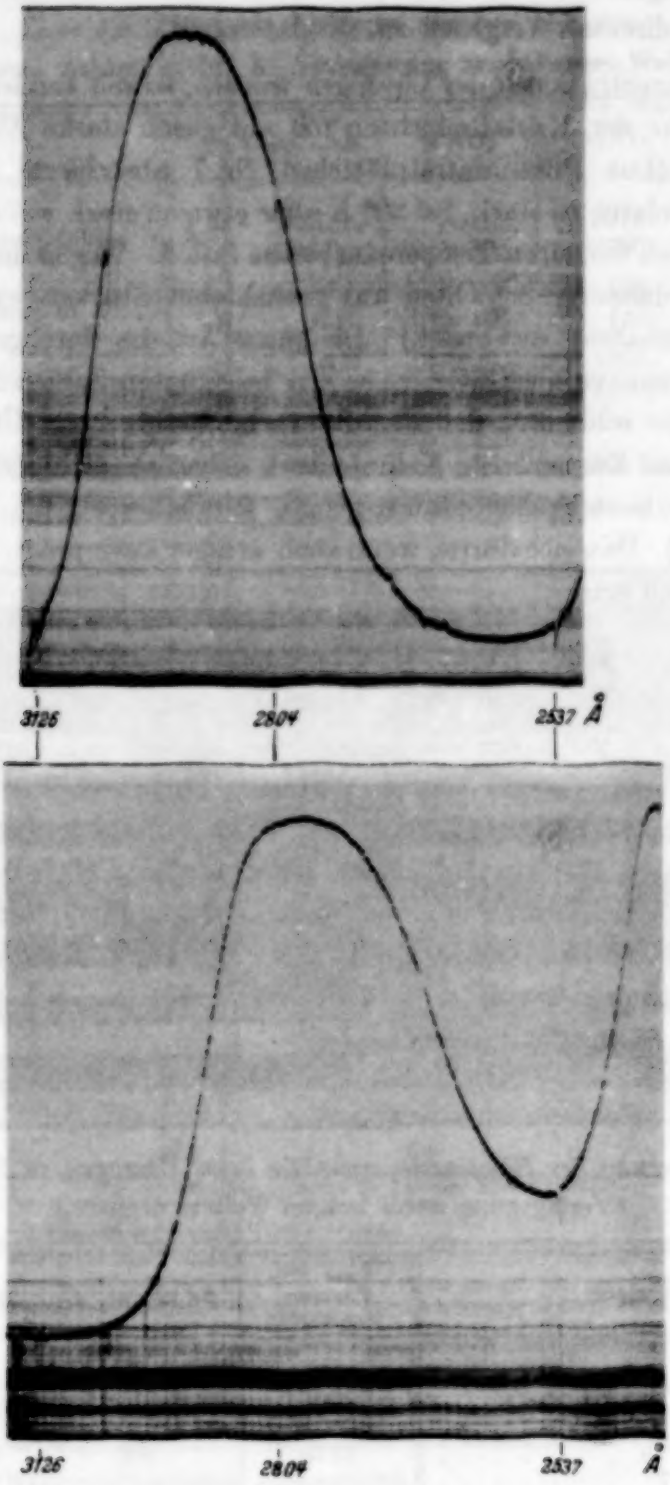


Fig. 4.

a) Natriumnitrat (Spaltstück) bei Zimmertemperatur.
c) Bariumnitrat (Nr. 5 b) bei Zimmertemperatur.

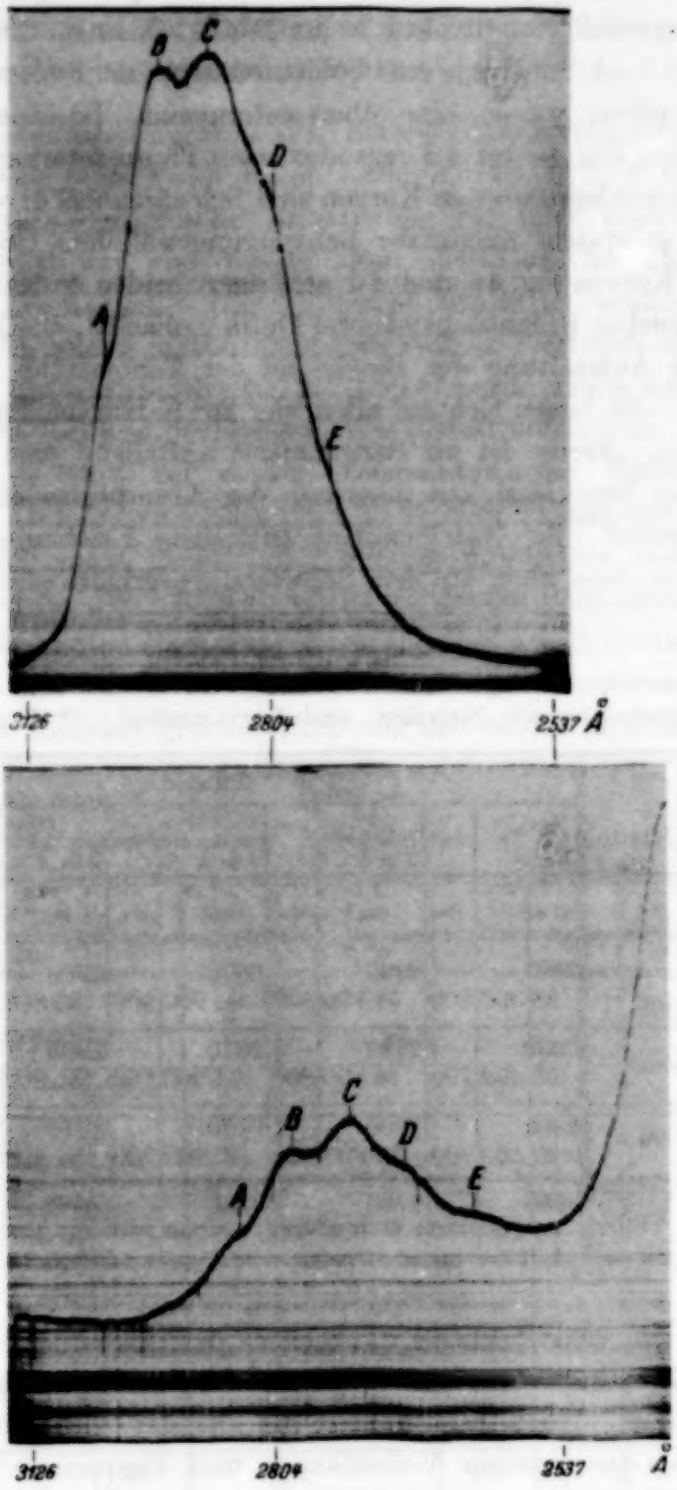


Fig. 4.

b) Natriumnitrat (Spaltstück) bei 20° K.
d) Bariumnitrat (Nr. 5 b) bei 20° K.

Die Aufnahmen der beiden Nitrate in flüssigem Wasserstoff lassen das bloße Auge eben eine Struktur in der Bande erkennen. Zur Auswertung gelangten die Spektren von je zwei Schichten derselben Substanz. Natrium- und Bariumnitrat weisen eine übereinstimmende Bandenstruktur auf; vgl. die in den Fig. 4a bis 4d reproduzierten Photometerkurven. (Alle in dieser Arbeit wiedergegebenen Kurven sind Schwärzungskurven; der untere Längsstrich entspricht maximaler Schwärzung auf dem Originalnegativ.) Die zu den Kurven Fig. 4c und 4d gehörigen beiden Aufnahmen wurden mit genau gleicher Belichtungszeit und Optik gemacht. Die Kurven zeigen zunächst die Aufspaltung der Bande bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs. Es lassen sich auf allen vier 20° K-Kurven fünf Teilbanden unterscheiden. Ferner ist an Bariumnitrat auffallend eine beträchtliche Erhöhung der Durchlässigkeit innerhalb der Absorptionsbande durch die tiefe Temperatur. Bei Natriumnitrat tritt diese Erscheinung nicht eindeutig hervor, was aber an den Schwärzungsverhältnissen der Platten liegen mag.

Tabelle 3.

Bandenstruktur von Natrium- und Bariumnitrat. (* Unsicher.)

Substanz	Teilbanden									
	A		*B*		*C*		*D*		*E*	
	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	λ in Å ν in cm^{-1}	
$NaNO_3$ Nr. 2 . . .	3005 33 300	800	2930 34 100	800	2870 34 900	900	2800 35 800	900	2730 36 700	
$NaNO_3$ Spaltstück .	3000 33 400	700	2930 34 100	800	2870 34 900	900	2800 35 800	800	2730* 36 600*	
$Ba(NO_3)_2$ Nr. 5b .	2850 35 100	800	2780 35 900	800	2720 36 700	700	2670 37 400	1000	2610 38 400	
$Ba(NO_3)_2$ Nr. 7 . .	2850 35 100	800	2780 35 900	800	2730 36 700	700	2680 37 400	900	2610 38 300	

Schon ein oberflächlicher Vergleich der Photometerkurven läßt schließen, daß es sich bei beiden Nitraten um dieselbe Kernschwingungsstruktur handelt. In Tabelle 3 sind die aus der Auswertung der vier 20° K-Spektren gewonnenen Wellenlängen und Frequenzen (ν in cm^{-1}) der Teilbanden, sowie ihre gegenseitigen Abstände $\delta\nu$ zusammengestellt. Diese Frequenzdifferenzen $\delta\nu$ sind innerhalb der Fehlergrenzen je in einer Bande konstant und stimmen wiederum bei allen vier untersuchten Schichten

überein. Es ergibt sich danach durch Mittelbildung für die in Natrium- und Bariumnitrat bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hervortretende Kernschwingungsfrequenz 800 cm^{-1} $\pm$ 100.

4. Kaliumnitrat. Pleochroismus. Bei einer Zimmertemperaturaufnahme zeigten von zwei etwa 1 mm dicken Kaliumnitrat(„D. A. B. 6")-Schichten, auf deren kristallographische Orientierung bei ihrer Herrichtung nicht geachtet worden war, die dickere kaum merkbare, die dünnere (Nr. 3) sehr starke Absorption. Diese Tatsache wurde an weiteren Schichten verifiziert. Es gelang jedoch nicht, ein zweites Plättchen zu bekommen, das so stark absorbierte wie Nr. 3. Daher wurde dieses auf 0,4 mm abgeschliffen (Nr. 3a) und in flüssigem Wasserstoff untersucht. Der Bandenschwerpunkt erfährt bei dessen Temperatur eine Verschiebung von $\sim$ 400 cm^{-1} nach *langen* Wellen (Tabelle 2). Der Anstieg zur λ 1936-Bande verschiebt sich nicht gleichsinnig, sondern mindestens ebensoweit nach kurzen Wellen zu. Die λ 3020-Bande ist wie die des Bariumnitrats bei 20° K (im Bilde der Photometerkurve) stark abgeflacht und zusammengezogen; siehe Fig. 5a und 5b. In bezug auf die Struktur des Spektrums scheint sich Kaliumnitrat zunächst grundsätzlich von den beiden anderen Nitraten zu

Tabelle 4.

Bandenstruktur von Kaliumnitrat. (* Unsicher.)

Teilbande	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	Teilbande	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	Teilbande	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$
L_1	3370 29 700		L_6	3210 31 200		D	3060 32 700	
		300			300			500
L_2*	3330 30 000		A_1	3170 31 500		E	3010 33 200	
		300			200			300
L_3	3300 30 300		A_2	3160 31 700		F	2980 33 500	
		300			300			400
L_4*	3270 30 600		B	3120 32 000		G	2950 33 900	
		200			400			400
L_5*	3250 30 800		C	3090 32 400		H	2920 34 300	
		400			300			

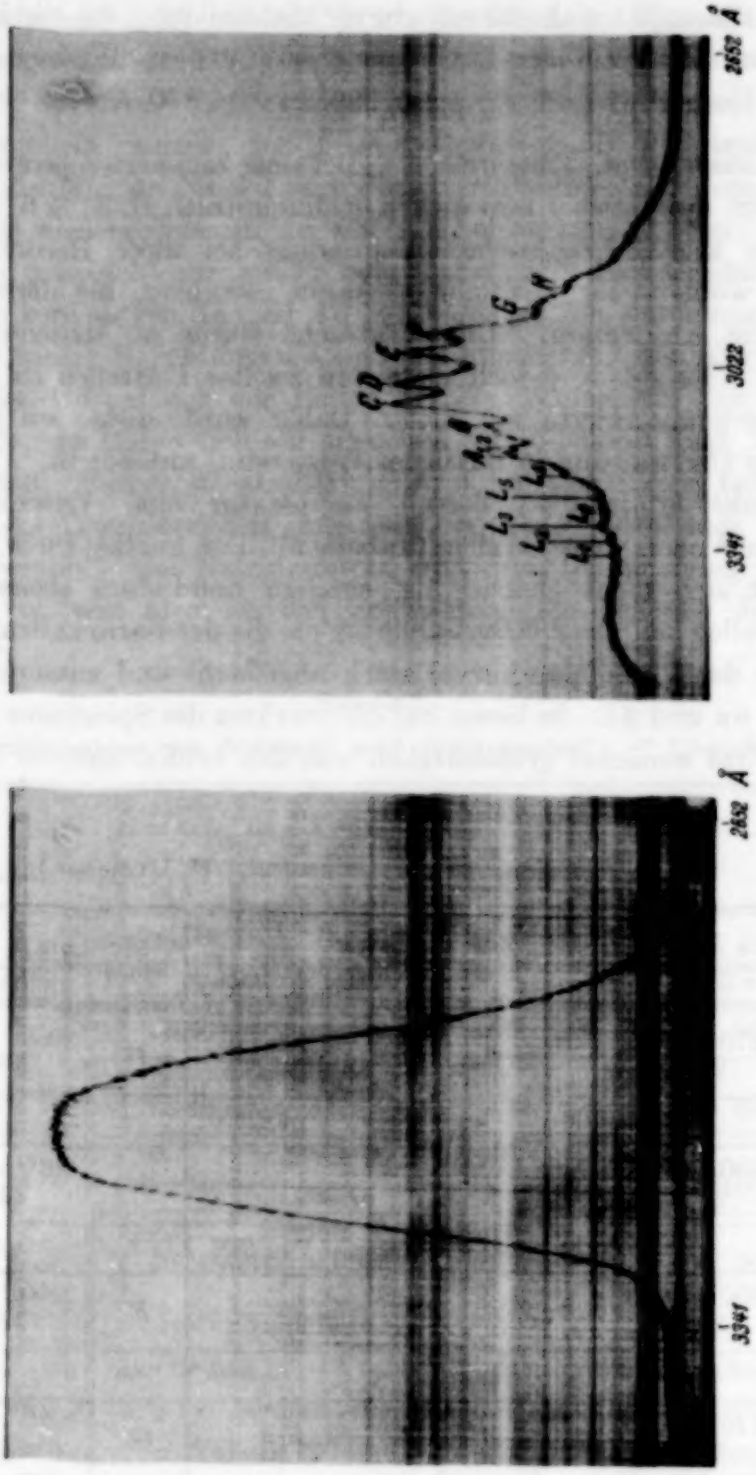


Fig. 5.
a) Kaliumnitrat (Nr. 3a) bei Zimmertemperatur. b) Kaliumnitrat (Nr. 3a) bei 20° K.

unterscheiden: die auftretenden Teilbanden sind schmaler, ihre Zahl ist etwa doppelt so groß; im langwelligen Auslauf der Bande zeigen sich enge „Linien". Die Maxima L_3 und L_6 (Fig. 5b) sind auf der Photometerkurve

eindeutig. In jenem Gebiet sind von bloßem Auge jedoch auf mehreren Originalspektren weitere solche Gebilde zu erkennen, die zum Teil an den in der Kurve mit L_1, L_2, L_4 und L_5 bezeichneten Stellen fixierbar waren. In Tabelle 4 ist das aus der 20° K-Aufnahme der Schicht Nr. 3a zu errechnende Zahlenmaterial zusammengestellt.

Das anscheinend paarweise Auftreten der Teilbanden in der Photometerkurve — siehe Fig. 5b — führt auf der Suche nach dem an Natrium- und Bariumnitrat beobachteten $\delta\nu$ von 800 cm^{-1} dazu, je zwei der Teilbanden zu einem Dublett zusammenzufassen. Der Abstand der Komponenten ist für die fünf Dubletts (L_5L_6 bis GH) konstant, er beträgt 300 bis 400 cm^{-1}. (Vgl. das Schema Tabelle 5; die „Linien" L_1 bis L_4

Tabelle 5.

Schema der beiden Teilbandensysteme von Kaliumnitrat. (* Unsicher.)

L_1	600*	L_3	500*	L_5	800	$\overline{A}$	800	C	800	E	700	G
300*		300*		400		400		300		300		400
L_2	600*	L_4	600*	L_6	800	B	700	D	800	F	800	H

wurden an das Schema angeschlossen, doch ihre Abstände nicht benutzt, da sie kaum in diesen Zusammenhang gehören. Es scheint vielmehr nicht ausgeschlossen, daß durch die Feinstruktur der Bande A nach langen Wellen hin eine zunehmende Aufspaltung der Teilbanden eingeleitet wird; die „Linien" sind möglicherweise einzelne intensivere Komponenten.) Jedes Einzelsystem ($L_5\overline{A}CEG$ und L_6BDFH) hat äquidistante Teilbanden; durch Mittelbildung ergibt sich für beide Systeme die Kernschwingung gleich der gesuchten von 800 cm^{-1}. Die Existenz zweier um etwa 400 cm^{-1} getrennter Systeme im vorliegenden Spektrum dürfte daher reell sein (siehe dazu weiter unten).

Es war nicht sicher, ob die „Linien" nicht überhaupt Verunreinigungen zukamen. Daher wurden zwei aneinandergelegte aus „KNO_3 zur An." gezüchtete Kristallplättchen (Nr. 11b und 12, 2,0 mm dick) in flüssigem Wasserstoff aufgenommen. Die immer noch etwas zu dünne Schicht zeigte das gleiche Spektrum wie Nr. 3a; von den „Linien" traten L_1 und L_3 deutlich hervor (Spaltbreite 0,03 statt wie vorher 0,05 mm).

Auch in dieser Aufnahme waren die Rotverschiebung und die Erniedrigung des Absorptionsmaximums beim Übergang zu 20° K sowie die ungleichsinnige Verlagerung des Anstiegs der λ1936-Bande feststellbar. —

Für einige der Erscheinungen an Kaliumnitrat lag es nahe, die Anisotropie des optisch-zweiachsigen Kristalls verantwortlich zu machen. Um

den zu erwartenden Pleochroismus nachzuweisen, wurde zwischen Schicht und Spalt ein Wollastonprisma eingeschaltet, welches auf letzterem zwei senkrecht übereinanderliegende, sich berührende Bilder der Kristallblende entwarf; das Licht ist in dem einen Bild vertikal, in dem anderen horizontal polarisiert. Mit dieser Anordnung wurde eine klare, 2,09 mm dicke Platte aus dem Min.-Kristall (Nr. I) zunächst bei Zimmertemperatur photographiert. (Ihre kristallographische Orientierung war unsicher.) Das Wollastonprisma deckte einen Dichroismus auf, der sich in ungleicher Stärke der Absorption für die beiden Schwingungsrichtungen äußerte: die Banden lagen in den Schwerpunkten übereinander, waren jedoch verschieden breit. Bei 20° K zeigten die (durch das Wollastonprisma getrennten) beiden Spektren *dieselbe* Struktur, die identisch war mit der der Schicht Nr. 3a. Von den „Linien" war nur L_1 im Spektrum der stärkeren Absorption festzustellen. Die in jener Schicht beobachteten Bandenverschiebungen und Durchlässigkeitszunahme bei der Temperaturerniedrigung wurden auch im vorliegenden Falle für die Spektren der beiden Schwingungsrichtungen bestätigt.

Fig. 6. Pleochroismus von Kaliumnitrat.

Es wurde ein zweites Plättchen aus dem Min.-Kristall geschnitten, dessen eine Fläche eine natürliche Kristallfläche war und parallel einer Kante die pseudohexagonale (c-)Achse enthielt (Nr. II, 2,15 mm dick). Dieses Plättchen war bei einer Zimmertemperaturaufnahme in der Weise orientiert, daß die pseudohexagonale Achse in der Vertikalen lag. In dem einen der beiden Bilder auf dem Spalt schwang demnach der elektrische Vektor dieser Achse parallel. In Fig. 6 ist die so erhaltene Photographie wiedergegeben. Der Pleochroismus besteht hier in ungleicher Lage der Absorptionsschwerpunkte für die beiden Polarisationsrichtungen, während die Stärke der Absorption in beiden Spektren praktisch dieselbe ist. Die gegenseitige Versetzung beträgt 600 $cm^{-1} \pm 200$. Der Anstieg zur kurzwelligen Nitratbande verschiebt sich entsprechend. Leider zersprang die Platte Nr. II bei der Abkühlung mit flüssigem Wasserstoff. Sie hätte Aufschluß geben können, ob das Auftreten von zwei Teilbandensystemen in Kaliumnitrat auf seinen Pleochroismus zurückzuführen ist.

Das Natriumnitrat-Spaltstück zeigte einen Dichroismus, der ganz dem des Kaliumnitratplättchens Nr. I entsprach; die Absorption war in beiden

Schwingungsrichtungen verschieden stark, doch die Banden unverschoben. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß bei 20° K die Struktur in den beiden übereinanderliegenden Spektren dieselbe ist.

Bariumnitrat verhielt sich naturgemäß isotrop.

Die mit polarisiertem Licht angestellten Versuche tragen vorläufigen Charakter und bedürfen der Erweiterung. Sie werden in diesem Institut fortgesetzt, in erster Linie am Kaliumnitrat.

5. Diskussion der Resultate an Nitraten. Die Lage der Nitratbande in den wasserfreien Kristallen ist eine Funktion des Kations, das ja gleichzeitig den Gitterbau bestimmt. v. Halban und Eisenbrand (l. c.) haben bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener, den verdünnten ($\sim 0{,}14$ n) Nitratlösungen in Form von $\sim$ 4 n KCl, NaCl bzw. $BaCl_2$ u. a. zugesetzten Kationen auf die λ 3020-Bande Verlagerungen dieser Bande teils nach kurzen, teils nach langen Wellen festgestellt. Die in der vorliegenden Arbeit an den Kristallen konstatierten Verschiebungen laufen nun mit jenen parallel. Die in Tabelle 1 eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf v. Halbans Befund. Diese Parallelität ist nicht zufällig; in beiden Fällen werden die Elektronenbahnen des NO_3'-Ions durch das Kation im Fajansschen Sinne deformiert. Die Wirkung im Kristall ist naturgemäß eine viel unmittelbarere. (Da es bei einem Elektronenübergang auf die *Differenz* der Energien zweier Bahnen ankommt, kann die Fajanssche Theorie von vornherein wenig aussagen über die Richtung der Verlagerung einer Bande infolge Deformation der Elektronenhüllen.)

Daß bei beiden Vergleichen die Verschiebung der Absorptionsbande auf deren Lage in der verdünnten wässerigen Lösung bezogen wird, ist durchaus willkürlich, da diese nicht der Lage des Elektronensprungs im ungestörten NO_3-Anion entsprechen kann. Es läßt sich nur so viel aussagen, daß die Wirkungen des K'-Ions und des H_2O-Dipols auf das NO_3'-Ion nahe gleich sind. —

Daß bei Temperaturerniedrigung die Absorptionsbanden eines festen Körpers nach kurzen Wellen rücken (Tabelle 2), ist eine allgemeine Erscheinung [z. B. Becquerel[1])]. Die Zunahme der Gitterenergie infolge der thermischen Kontraktion beträgt bei einigen Alkalihalogeniden etwa nur den vierten Teil der Vergrößerung der ultravioletten Eigenfrequenzen durch die Temperaturerniedrigung[2]). Daß noch ganz andere Faktoren auf die Verlagerung Einfluß haben, beweist das entgegengesetzte Verhalten

[1]) J. Becquerel, Phys. ZS. **8**, 929, 1907.
[2]) H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.

von Kaliumnitrat (vgl. auch Becquerel, l. c.), das unterhalb von 127° C in der rhombischen Form stabil ist und keinen negativen Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung hat. —

Aus den Ultrarotspektren von festen Nitraten sind vier Eigenschwingungen der (ebenen, symmetrischen) NO_3-Gruppe bekannt. Speziell für Natriumnitrat sind deren Werte[1]): 693 cm^{-1} (14,44 μ), 831 cm^{-1} (12,04 μ), 1053 cm^{-1} (9,50 μ, inaktiv) und 1405 cm^{-1} (7,12 μ). Wie eingangs erwähnt, wird die inaktive als Ramanfrequenz beobachtet; für das kristallinische Natriumnitrat beträgt sie 1067,5 cm^{-1} [2]). Die bei 20° K in Natrium- und Bariumnitrat und mit ziemlicher Sicherheit ebenso in Kaliumnitrat auftretende Kernschwingungsfrequenz von 800 $cm^{-1} \pm 100$ wird (für Natriumnitrat) selbst theoretisch mit keiner der vier angeführten Schwingungen zusammenfallen. Denn das Oszillationsquant von 800 cm^{-1} muß dem *oberen* Elektronenzustand eigen sein, da im *unteren* bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs sich nicht bis zu vier Quanten dieser Größe, oder gar mehr, angeregt vorfinden können. Die Kernschwingungsfrequenzen des oberen Elektronenniveaus sind aber nach den Erfahrungen der Bandenspektroskopie (an fast ausschließlich zweiatomigen Komplexen) im allgemeinen von denen des tiefsten, die uns die Ultrarotforschung liefert, verschieden. Sie sind meistens kleiner, doch kann es vorkommen, daß die Kernbindung im angeregten Molekül fester ist. Es ist wahrscheinlich, daß man die dem Elektronensprung überlagerte Kernschwingungsfrequenz der NO_3-Gruppe von 800 $cm^{-1} \pm 100$ des erregten am ehesten der inaktiven Frequenz von ~ 1050 cm^{-1} des Grundzustandes zuzuordnen hat. —

Bemerkenswert ist die in Barium- und Kaliumnitrat und vielleicht, in geringerem Maße, auch in Natriumnitrat durch die tiefe Temperatur bewirkte Zunahme der Durchlässigkeit innerhalb der Absorptionsbande. Scheibe (l. c.) hat einen derartigen Effekt für die Nitrate gefordert. Er prüft, ähnlich wie v. Halban und Eisenbrand (l. c.), die Einwirkung verschiedener Kationen und Anionen auf die Ultraviolettabsorption der Nitrate in verdünnter wässeriger Lösung. Durch das nicht gleichlaufende Verhalten der beiden Banden wird er dazu geführt, als deren Träger zwei sich in der Bindung unterscheidende Modifikationen des NO_3-Anions anzusehen, die in einem Temperaturgleichgewicht stehen. Unter der Annahme, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten der beiden Elektronen-

[1]) Cl. Schaefer u. Fr. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 340 u. 344. Berlin, Julius Springer, 1930.

[2]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin, Julius Springer, 1931 (Tabelle).

sprünge λ 3020 und λ 1936 gleich groß sind, und ohne Berücksichtigung der Breite der Banden, ergibt sich aus dem Verhältnis ihrer maximalen Absorptionskoeffizienten $\left(\frac{\varepsilon_{3020}}{\varepsilon_{1936}} = \frac{6{,}4}{12000}\right.$, siehe Vorbemerkungen$\left.\right)$, daß bei Zimmertemperatur nur etwa $0{,}5^0/_{00}$ aller NO_3-Ionen in der die λ 3020-Bande absorbierenden Modifikation vorkommen. (Daraus errechnet sich, daß letztere um rund 1600 cm^{-1} energiereicher ist.) Bei Temperaturerniedrigung muß sich das Gleichgewicht immer weiter zuungunsten des höherenergetischen Zustandes verschieben; bei 20° K betrüge das Verhältnis der maximalen Absorptionskoeffizienten der beiden (zusammen verschobenen) Banden nur noch $e^{-\frac{300}{20}} \sim 10^{-6}$ desjenigen bei Zimmertemperatur. Wenn die Photometerkurven als Schwärzungskurven auch nicht die betreffenden Absorptionskoeffizienten direkt zu vergleichen gestatten, so ist die beobachtete Herabsetzung der langwelligeren Absorption durch die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs doch sicherlich nicht von der berechneten Größenordnung. An dieser Diskrepanz wird auch die quantitative Absorptionsmessung nichts Wesentliches ändern. Daß bei Kaliumnitrat der Anstieg zur λ 1936-Bande, ungleichsinnig mit der λ 3020-Bande, entschieden nach kurzen Wellen rückt, spricht an sich nicht gegen die vorgebrachte Theorie, da es sich hierbei wohl nur um das übliche Schmalerwerden der Bande handelt, das durch eine entsprechende Erhöhung des Maximums kompensiert werden dürfte. (Der prozentuale Zuwachs des maximalen Absorptionskoeffizienten infolge der Gleichgewichtsverlagerung wäre natürlich mit keiner Methode nachweisbar.)

In der dargelegten Form wird die Scheibesche Hypothese demnach wohl kaum den beobachteten Temperatureinfluß erklären können. Die Frage bleibt vorläufig offen. Es muß ferner die andere Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß die beiden charakteristischen Elektronenübergänge nicht verschiedene Anfangs-, sondern vielmehr verschiedene Endzustände haben. Die langwellige Bande ließe sich dann vielleicht einem inneren Sprung im NO_3-Anion zuschreiben, die kurzwellige dagegen der völligen Abtrennung des Valenzelektrons von dieser Gruppe[1]). Im Kristall würde das Elektron zum Metallion gehen und es neutralisieren. Diese Deutung deckt sich mit derjenigen, die Hilsch und Pohl[2]) den Ultraviolett-Eigenfrequenzen der Alkalihalogenide geben. Schon Scheibe weist l. c. hin auf die gleiche Größe des maximalen Absorptionskoeffizienten der

[1]) Das könnte die Erklärung für die am KNO_3 beobachtete Verfärbung sein.
[2]) Zuletzt: R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

Elektronenaffinitätsbande des Jodions (die zu jener Zeit noch nicht als solche gedeutet worden war) und der λ 1936-Bande des Nitrations. Zur Klärung der Frage der Zuordnung soll in diesem Institut auch die kurzwellige Nitratbande auf Feinstruktur hin untersucht werden. —

Form und Anordnung der NO_3-Gruppe in den einzelnen Gittern sind noch nicht sichergestellt. Sowohl im Kalkspat (rhomboedrisch, einachsig) wie im Aragonit (rhombisch, zweiachsig) ist die CO_3-Gruppe eben und in parallelen, zur trigonalen bzw. pseudohexagonalen (c-) Achse senkrechten Gitterebenen gelagert[1]). Natriumnitrat ist mit jenem, Kaliumnitrat mit diesem isomorph. Ursprünglich wurde auch die NO_3-Gruppe als eben und gleich der CO_3-Gruppe gelagert betrachtet. Diese Voraussetzung legen Krishnan und Dasgupta[2]) der Erklärung des von ihnen an den beiden genannten Nitraten beobachteten Pleochroismus zugrunde. Sie finden, daß beide Kristalle für das Licht der λ 3020-Bande (und auch für das des Anstiegsgebietes der kurzwelligen Bande) durchlässig sind, wenn der elektrische Vektor in der Richtung der trigonalen bzw. c-Achse schwingt. Nach den Verfassern kommt dieser Effekt dadurch zustande, daß die ebene NO_3-Gruppe auf senkrecht zu ihr schwingendes Licht nicht anspricht.

Bei der Aufnahme Fig. 6 war der Kaliumnitratkristall Nr. II so orientiert, daß die eine Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors parallel, die andere senkrecht zur c-Achse lag. Die Absorption ist hier in den beiden gegeneinander verschobenen Spektren praktisch gleich stark, was dem Ergebnis von Krishnan und Dasgupta widerspricht. Die optische Orientierung war im vorliegenden Falle infolge der Kleinheit des Plättchens nicht mit aller Genauigkeit durchführbar; dennoch halte ich die Aufnahme Fig. 6 für bei exakter Orientierung im wesentlichen reproduzierbar. Schaefer, Matossi und Dane[3]) sind nun auf Grund von Reflexionsmessungen im Ultrarot dazu gelangt, die NO_3-Gruppe nicht nur in den kubischen [Vegard[4]); vgl. jedoch Kracek, Hendricks und Posnjak[5])], sondern auch in den ein- und zweiachsigen Nitraten als pyramidenförmig (mit dem N-Atom an der Spitze) anzusehen, auch sollen in ihnen die O_3-Ebenen Winkel miteinander bilden. Für den Fall einer solchen Form und Lagerung der NO_3-Gruppen in den von Krishnan und Dasgupta untersuchten Kristallen wird deren Befund schwer verständlich, ob die

[1]) Handb. d. Phys. XXIV, S. 347 u. 348; Berlin, Julius Springer, 1927.
[2]) K. S. Krishnan u. A. C. Dasgupta, Nature **126**, 12, 1930.
[3]) Cl. Schaefer, Fr. Matossi u. Fl. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 493, 1927; Das ultrarote Spektrum, S. 361. Berlin, Julius Springer, 1930.
[4]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **9**, 395, 1922.
[5]) F. C. Kracek, S. B. Hendricks u. E. Posnjak, Nature **128**, 410, 1931.

beiden Elektronensprünge nun vom N- zu einem der O-Atome oder zwischen zwei O-Atomen statthaben (das letztere nimmt Scheibe, l. c., für den langwelligen Sprung an). Ein Pleochroismus der Art, wie er sich in der Aufnahme Fig. 6 manifestiert, dürfte dagegen mit der von Schaefer und Mitarbeitern geforderten Struktur des Kaliumnitratgitters vereinbar sein. —

Eine Diskussion der spezifischen Struktur des Kaliumnitratspektrums bei 20° K ist verfrüht, bis die weiteren Versuche darüber vorliegen werden.

II. Chromate.

1. Versuchssubstanzen. Kaliumchromat („krist. D. Ap. V."), Schmelzpunkt 968° C, konnte mehrmals unzersetzt (vielleicht schwache Cr_2O_3-Ausscheidung, da Farbe allmählich → grüngelb) geschmolzen werden. Bei dem benutzten Vakuum von $\sim 10^{-4}$ mm Hg betrug die Aufdampfdauer etwa 10 min. — Kaliumbichromat („kl. Krist. zur An."), Schmelzpunkt 398° C, hinterläßt nach dem Schmelzen einen grünen kristallinischen Rückstand von Cr_2O_3 im Platinschiffchen; eine aufgedampfte Schicht wurde chemisch analysiert, doch läßt sich Bichromat von Monochromat analytisch nicht unterscheiden; sonstige Beimengungen waren in der Schicht nicht nachzuweisen. Das Aufdampfen dauerte etwa 20 min.

Alle Schichten waren in schräger Aufsicht bläulich trübe. In der Durchsicht waren die untersuchten Schichten völlig klar und schwach gelblich, die Bichromatschichten etwas tiefer gefärbt. Die Schichtdicke lag zwischen 1,0 und 0,5 μ.

2. Kaliummonochromat. Die Absorptionsbande des festen Kaliumchromats von Zimmertemperatur hat ihren Schwerpunkt bei λ 3650, ist also gegen die Lösungsbande um $\sim 400\ cm^{-1}$ nach kurzen Wellen verschoben. Die Photometrierung deckt in ihr eine Andeutung von Struktur auf (Fig. 7a). Bei 20° K wird die Auflösung in Teilbanden sehr deutlich; siehe Fig. 7c, die in natürlicher Größe das Absorptionsspektrum der Schicht Nr. 6 wiedergibt. Von dieser Aufnahme wurden zwei Photometerkurven in verschiedenen Höhen des Spektrums hergestellt; die eine davon zeigt Fig. 7b. Jede der beiden Kurven wurde für sich ausgewertet und die erhaltenen Wellenlängen gemittelt. (Die in Tabelle 2 angegebene Rotverschiebung des Bandenschwerpunktes um $100\ cm^{-1}$ beim Übergang zu 20° K liegt durchaus innerhalb der Meßfehler.)

Es lassen sich acht zum Teil recht schmale Teilbanden unterscheiden. Die Auswertung der 20° K-Spektren der beiden untersuchten Schichten ist in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Frequenzdifferenzen zwischen den Einzelbanden stellen sich als konstant heraus; die Mittelung der sieben $\delta\nu$

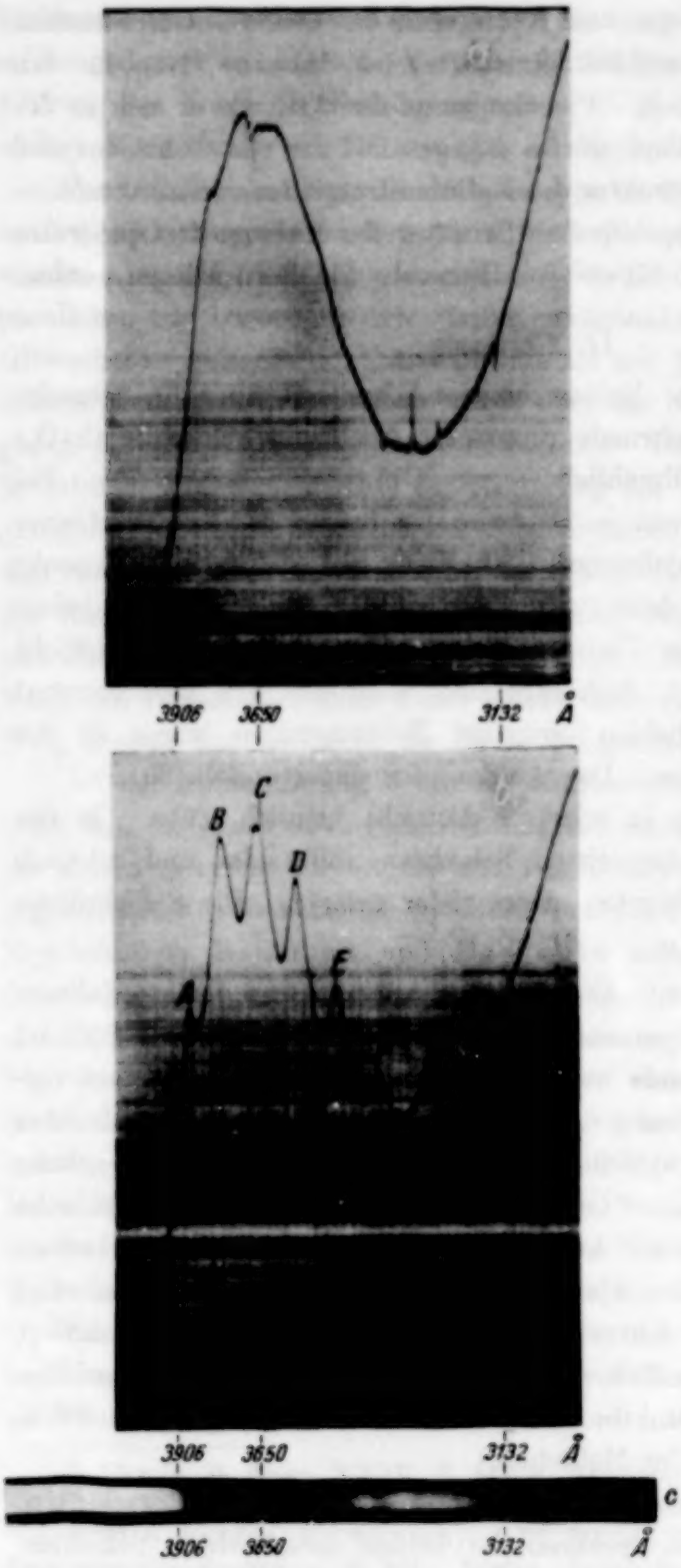


Fig. 7. a) Kaliummonochromat (Nr. 8) bei Zimmertemperatur. b) Kaliummonochromat (Nr. 6) bei 20° K. c) Kaliummonochromat (Nr. 6) bei 20° K (Spektrum in nat. Gr.).

ergibt bei beiden Schichten 800 $cm^{-1} \pm 100$ für den Wert der überlagerten Kernschwingungsfrequenz[1]).

3. Kaliumbichromat. Das Absorptionsspektrum von etwa 1 μ dicken Schichten des Kaliumbichromats von Zimmertemperatur ist nicht ganz strukturlos, wie die in Fig. 8a reproduzierte Photometerkurve veranschaulicht. Dieselbe Schicht zeigt bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ausgeprägte Struktur; siehe Fig. 8b. Ein genauerer Vergleich der beiden Kurven läßt schließen, daß die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Teilmaxima in den beiden Spektren sich entsprechen. Die Banden *B*, *C* und *D* haben nach den in Tabelle 7 zusammengestell-

[1]) Daß die hier beobachteten Kernschwingungsfrequenzen verschiedener Verbindungen alle die Größenordnung von 800 cm^{-1} haben, liegt daran, daß es sich in allen Fällen um die Schwingungen zwischen einfach gebundenen Atomen von nicht sehr verschiedenen Atomgewichten handelt.

ten, den Kurven Fig. 8a und 8b entnommenen Daten bei den beiden Temperaturen praktisch dieselben Wellenlängen; das Gesamtspektrum des Bichromats scheint sich wie das des Monochromats bei der Temperaturerniedrigung nicht wesentlich zu verschieben. Die hier auftretende Kern-

Tabelle 6.

Bandenstruktur von Kaliummonochromat. (* Unsicher.)

Teilbande	K_2CrO_4 Nr. 6		K_2CrO_4 Nr. 8	
	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$
A	3880 25 800		3860 25 900	
		700		600
B	3780 26 500		3770 26 500	
		800		800
C	3670 27 300		3660 27 300	
		700		700
D	3570 28 000		3570 28 000	
		800		800
E	3480 28 800		3470 28 800	
		800		800
F	3380 29 600		3370 29 600	
		900		900
G	3280 30 500		3280 30 500	
		800		800
*H**	3190 31 300		3190 31 300	

schwingungsstruktur liegt im langwelligen Anstieg der Absorptionsbande des Bichromats. Infolge des gleichzeitigen Intensitätsabfalls des kontinuierlichen Hintergrundes in diesem Gebiet wird das Spektrum abgebrochen. Man kann nur ersehen, daß die Bande jedenfalls auf der langwelligen Seite flacher als die Monochromatbande (Fig. 7b) verläuft, wie

es schon aus dem oberflächlichen Vergleich der beiden Lösungsspektren (Fig. 1) hervorging.

Es treten in dem aufgelösten Spektrum acht wiederum äquidistante Teilbanden hervor. Die Frequenz der Kernschwingung ergibt sich durch Mittelbildung über die sieben $\delta\nu$ (Tabelle 7) zu 800 $cm^{-1} \pm 100$. Die auf

Tabelle 7.

Bandenstruktur von Kaliumbichromat.

(Eingeklammerte Werte bei Zimmertemperatur.)

Teilbande	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$	Teilbande	λ in Å ν in cm^{-1}	$\delta\nu$
A'	4040 24 700		*D*	3680 (3685) 27 200 (27 100)	
		200			800
A	4010 24 900		*E*	3570 28 000	
		600			800
B'	3920 25 500		*F*	3480 28 800	
		200			600
B	3900 (3900) 25 700 (25 600)		*G*	3400 29 400	
		650 (700)			800
C	3790 (3800) 26 350 (26 300)		*H*	3310 30 200	
		850 (800)			

der Photometerkurve Fig. 8b mit *A'* und *B'* bezeichneten Schultern sind auf mehreren Aufnahmen von zwei verschiedenen Schichten deutlich als Nebenmaxima der Teilbanden *A* und *B* zu erkennen; ihr gegenseitiger Abstand ist ebenfalls 800 cm^{-1}. Dieses sekundäre, um 200 cm^{-1} nach langen Wellen versetzte scheint das Hauptsystem noch bei *C* und weiterhin zu begleiten.

4. Diskussion der Resultate an Chromaten. Nisi[1]) hat an Natriummonochromat in wässeriger Lösung eine Ramanlinie der Verschiebung $\delta\nu = 855\ \mathrm{cm}^{-1}$ erhalten. Diese Frequenz ist demnach eine Eigenschwingung der CrO_4-Gruppe. Es ist wahrscheinlich, daß die am festen Kaliumchromat beobachtete Kernschwingungsfrequenz von $800\ \mathrm{cm}^{-1} \pm 100$, die man wiederum dem oberen Elektronenniveau zuschreiben muß (vgl. die Diskussion der gefundenen Nitratkernfrequenz), der Schwingung von $855\ \mathrm{cm}^{-1}$ des Grundzustandes entspricht. —

Es war von vornherein nicht zu erwarten, daß die dem Elektronensprung überlagerte Kernschwingungsfrequenz für die beiden Radikale CrO_4 und Cr_2O_7 innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen würde. Über die Bindungen in der Cr_2O_7-Gruppe ist auch von chemischer Seite her wenig bekannt (CrO_3–O–CrO_3?). Das Auftreten eines zweiten schwächeren Teilbandensystems im Bichromatspektrum bleibt vorerst ungedeutet.

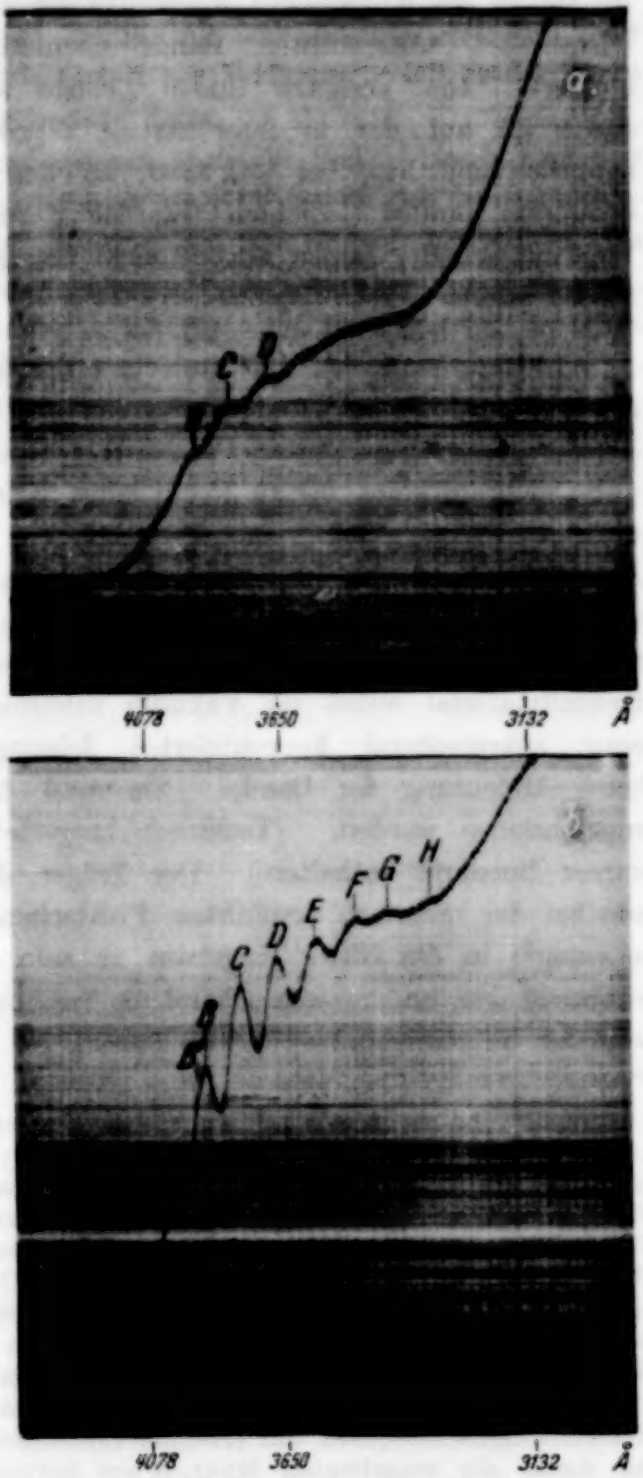


Fig. 8. a) Kaliumbichromat (Nr. 2) bei Zimmertemperatur. b) Kaliumbichromat (Nr. 2) bei 20° K.

[1]) H. Nisi, Jap. Journ. of Phys. **5**, 119, 1929.

Obreimow und de Haas[1]) haben an 0,2 bis 0,3 mm dicken Kaliumbichromatkristallen ihre Absorption zwischen $\sim \lambda 5300$ und $\lambda 5500$, d. h. im Gebiet des langwelligen Ausläufers der in der vorliegenden Arbeit im Ultraviolett untersuchten Bande ebenfalls in flüssigem Wasserstoff studiert. Die Verfasser finden „einige scharfe Linien", die intensivste ist auf der in ihrer Arbeit reproduzierten Photographie gut kenntlich und liegt bei $\sim \lambda 5380$; an den in der vorliegenden Arbeit benutzten dünnen Schichten trat sie naturgemäß nicht hervor. Die Wellenlängen der Linien werden nicht angegeben. Die Kristalle zeigten Pleochroismus[2]). —

Ammoniumchlorid. Das einfachste positive komplexe Ion ist das des Ammoniums. Seine Untersuchung konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessieren. Herr Dr. Seidler-Köthen stellte uns freundlicherweise mehrere klare, bis zu 15 cm lange Kristalle von Ammoniumchlorid unentgeltlich zur Verfügung. Plättchen von 0,45 mm Dicke zeigten eine Absorptionsbande bei $\sim \lambda 2600$, die sich in flüssigem Wasserstoff verengte und nach kürzeren Wellen verschob. Kontrollaufnahmen von aus „NH_4Cl zur An. mit Garantieschein" und von aus dem fraglichen Kristallmaterial selbst im Vakuum sublimierten Schichten, sowie von einer entsprechend konzentrierten Lösung aus demselben, zeigten keine Andeutung der Bande. Sie muß daher einer Verunreinigung zugeschrieben werden. (Technisch hergestellte Salmiakkristalle sollen immer Borsäure enthalten.) Der Träger der Bande scheint ähnlich wie bei der mehrfach erwähnten Pohlschen Methode der Absorptionsmessung[3]) in das Gitter eingebaut zu sein und in Lösung als solcher auszuscheiden, andererseits scheint die Sublimation das Ammoniumchlorid von ihm zu reinigen.

---

[1]) J. Obreimow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden, Nr. 191a, 1928.

[2]) Neuerdings [W. Schnetzler, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 241, 1931] ist an einem komplexen Anion nach der eingangs erwähnten Methode des Mischkristalls mit einer sehr schwach vertretenen Komponente (R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927) eine Eigenfrequenz festgestellt worden. Das stark absorbierende MnO_4'-Ion wurde in das dem $KMnO_4$ isomorphe Gitter des $KClO_4$ eingebaut und sein Absorptionsspektrum in flüssiger Luft aufgenommen. Aus sieben wohldefinierten äquidistanten Teilbanden errechnet der Verfasser eine Eigenschwingung von 766 cm^{-1} für das Permanganat-Radikal (vgl. Anm. S. 126). Auch hier dürfte es sich angesichts der Versuchstemperatur von 90° K um die Kernschwingungsfrequenz des erregten Zustandes handeln. Es wurde ferner der durch die eingebauten MnO_4-Ionen hervorgerufene Pleochroismus des rhombischen Kristalls in den drei Achsenrichtungen nachgewiesen.

[3]) R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

Die Anregung zu der vorliegenden Untersuchung gab Herr Professor Peter Pringsheim. Ich danke ihm vielmals für seine Förderung der Arbeit und für seine stete Hilfsbereitschaft.

Den flüssigen Wasserstoff stellte mir das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Verfügung. Ich danke Herrn Ober-Reg.-Rat Dr. Meissner bestens dafür.

Dem Direktor des Mineralogischen Instituts Berlin, Herrn Professor Dr. Johnsen, und seinem Assistenten Dr. Seifert bin ich zu Dank verpflichtet für die freundliche Überlassung eines Sammlungskristalls von Kaliumnitrat und für Hinweise betreffend die Züchtung von Kristallen.

Herrn Prof. M. Czerny danke ich für seine Beratung bei der Herstellung dünner Kristallschichten.

Zum Intensitätsabfall in verbotenen Serien.

Von **S. Sambursky** in Jerusalem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 8. März 1932.)

Der abnorm langsame Intensitätsabfall der verbotenen Serie $2\,^2P - m\,^2P$ des Natriums läßt sich auf Grund der Annahme erklären, daß erzwungene Dipolstrahlung vorliegt.

Die nach der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ verbotene Serie $2\,^2P - m\,^2P$ des Na wurde vor einiger Zeit von Bartels[1]) im Vakuumbogen bei größeren Stromstärken bis in höhere Serienglieder hinein beobachtet. Durch Vergleichung der Intensitäten dieser Linien mit denen der benachbarten Serie $2\,^2P - m\,^2D$ ergab sich, daß das Intensitätsverhältnis

$$\frac{J_{2\,P}^{m\,P}}{J_{2\,P}^{m\,D}}$$

entsprechender Serienglieder $2\,^2P - m\,^2P$ und $2\,^2P - m\,^2D$ mit wachsendem m immer größer wird, daß also der Intensitätsabfall innerhalb der verbotenen Serie unter gleichen Bedingungen merklich langsamer verläuft als der in der Nebenserie. Für eine Anzahl von Gliedern $2\,^2P - m\,^2P$ scheint sogar die Intensität mit wachsendem m zuzunehmen, so daß für sie das Verhältnis

$$Q_{2\,P}^{m\,P} = \frac{J_{2\,P}^{m\,P}}{J_{2\,P}^{(m+1)\,P}} < 1$$

wird, während für reguläre Serien dieser Quotient > 1 ist.

Wenn man die Annahme macht, daß das Auftreten der Serie $2\,^2P - m\,^2P$ durch innere elektrische Felder hervorgerufen wird, daß also die verbotenen Linien durch erzwungene Dipolstrahlung entstehen, so können mit Hilfe der Störungsrechnung die Intensitäten der verbotenen Übergänge in Abhängigkeit von der Feldstärke und den Intensitäten und Frequenzen benachbarter erlaubter Übergänge dargestellt werden. Dieser Weg wurde zur Berechnung relativer Intensitäten erzwungener Dipolmultipletts beschritten und führte zu guter Übereinstimmung mit der Erfahrung[2]).

---

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **73**, 203, 1931.

[2]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, S. 247; S. Sambursky, ZS. f. Phys. **68**, 774, 1931.

Im vorliegenden Falle (s. Fig. 1, die schematisch die hier zur Rede stehenden Terme des Na wiedergibt), in dem wir die Dublettstruktur der Terme nicht berücksichtigen wollen, ist die Intensität $J^{m\,P}_{2\,P}$ der Linie $2\,^2P - m\,^2P$ mit hinreichender Genauigkeit gegeben durch

$$J^{m\,P}_{2\,P} = \text{const}\,\mathfrak{E}^2 \cdot \frac{J^{m\,D}_{2\,P} \cdot J^{m\,P}_{m\,D}}{\nu_m^2}, \tag{1}$$

wobei ν_m die Wellenzahl des Überganges $m\,^2P - m\,^2D$ darstellt. Schreiben wir diese Gleichung noch einmal für den Übergang $2\,^2P - (m+1)\,^2P$ hin und bilden wir den Quotienten aus beiden Ausdrücken, so erhalten wir

$$Q^{m\,P}_{2\,P} = Q^{m\,D}_{2\,P} \cdot Q^{m\,P}_{m\,D} \cdot \left(\frac{\nu_{m+1}}{\nu_m}\right)^2, \tag{2}$$

wobei $Q^{m\,P}_{2\,P}$ wiederum das Verhältnis $\dfrac{J^{m\,P}_{2\,P}}{J^{(m+1)\,P}_{2\,P}}$ bezeichnet und die anderen Größen analog gebildet sind. Die Beziehung (2) gibt in erster Näherung den Intensitätsabfall der verbotenen Serie als Funktion der Daten benachbarter erlaubter Linienfolgen, die gemäß (1) am Entstehen der verbotenen Übergänge beteiligt sind.

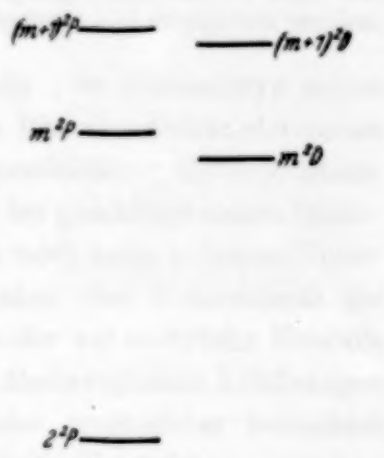


Fig. 1.

Die Intensität der Serie $2\,^2P - m\,^2P$ fällt nach (2) nur dann so schnell ab wie die von $2\,^2P - m\,^2D$, wenn das Produkt der beiden letzten Faktoren rechts gleich Eins ist. Da nun die ν_m^2 von $m = 3$ bis $m = 14$ durchschnittlich wie m^{-6} abnehmen — anfangs etwas langsamer, später etwas rascher —, so folgt die von Bartels beobachtete Erscheinung unmittelbar aus (2), wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, daß die Intensität der Folge $m\,^2P - m\,^2D$ langsamer als m^{-6} abnimmt. In ähnlicher Weise kann auch die Möglichkeit $Q^{m\,P}_{2\,P} < 1$ gedeutet werden.

Im Gegensatz zur erzwungenen Dipolstrahlung läuft der Intensitätsabfall verbotener Serien, die durch spontane Quadrupolstrahlung entstehen, dem benachbarter erlaubter Serien ungefähr parallel[1]), während die absoluten Intensitäten der verbotenen Linien etwa eine Million mal schwächer sind als die entsprechenden erlaubten[2]). Der abnorme Intensitäts-

[1]) I. Blaton, ZS. f. Phys. **61**, 263, 1930.
[2]) A. F. Stevenson, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 591, 1930.

verlauf innerhalb einer verbotenen Serie kann demnach unter Umständen als Kennzeichen dafür dienen, daß erzwungene Dipolstrahlung vorliegt, und kommt also als drittes Kriterium für den Strahlungscharakter verbotener Linien neben dem Zeemaneffekt[1]) und der Multiplettintensität[2]) in Betracht.

Jerusalem, Physikalisches Institut der Hebräischen Universität.

---

[1]) G. P. Ittmann u. H. C. Brinkman, Die Naturwissenschaften **19**, 292, 1931.

[2]) S. Sambursky, a. a. O.

Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle.

Von **Willi Schütze** in Halle a. d. Saale.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1932.)

Die Untersuchung der Festigkeitseigenschaften von Schmelzflußkristallen aus KCl, KBr und KJ für Zug senkrecht zur Würfelebene ergab zunächst eine allgemeine Bestätigung des für NaCl bekannten Translationsmechanismus. Im durchfallenden polarisierten Lichte treten jedoch an den Kaliumsalzen bei geringen Spannungen *vier wohldefinierte optische Verformungsstufen* auf: lokale Gleitung, erste durchlaufende Gleitebene, Fließbeginn, stärkeres Fließen. Der Beginn oberflächlicher *Translationsstreifung* fällt quantitativ mit dem Fließbeginn zusammen. Bei höheren Verformungsgraden findet *nicht-kristallographisches Gleiten* statt. *Verformung und Zerreißen* konnten direkt *als zeitabhängige Vorgänge beobachtet* werden. Die Häufigkeitsverteilung der Zerreißwerte besitzt für die Kaliumhalogenide unschärfere Maxima als für NaCl. Wegen der geringen Verschiedenheit der Zahlenwerte und der Empfindlichkeit der Kohäsionsgrenzen gegenüber kleinen Beimengungsunterschieden kann ein eindeutiger Zusammenhang mit den Ioneneigenschaften nicht angegeben werden.

§ 1. Aufgabe. Die Alkalihalogenidkristalle vom Steinsalztyp zeigen alle die Würfelebenen als Spaltebenen und die Rhombendodekaederebenen als auffälligste Gleitebenen. Der Einfluß verschiedener Gitterbausteine auf die Kohäsionseigenschaften scheint danach bei gleichbleibendem Gitterbau nur quantitativer Natur zu sein, hat indes noch keine genauere Untersuchung erfahren. Die mineralogischen Angaben über Unterschiede der Spaltbarkeit und Ritzhärte beziehen sich entweder auf natürliche Kristalle oder gepreßte Pulverkörper und können nach diesbezüglichen Erfahrungen an Steinsalz jedenfalls nicht als untereinander vergleichbar betrachtet werden. Aussichtsreicher erscheinen synthetische Kristalle aus reinstem Ausgangsmaterial mit bekanntem Gehalt an Fremdstoffresten. Allerdings ist auch hier nur bei genügend großen Verschiedenheiten auf Erfolg zu rechnen, nachdem an synthetischen Steinsalzkristallen bereits festgestellt ist, daß sowohl sehr geringe (10^{-5}) Fremdzusätze wie Änderungen der Wärmevergangenheit des Kristalls noch zu deutlichen Beeinflussungen Veranlassung geben können[1]).

Die Festigkeitseigenschaften von *Steinsalz*-Schmelzflußkristallen, insbesondere aus reinsten de Haen-Präparaten mit Analysenschein, wurden bereits ausführlich untersucht[1]). Als nächste Vertreter des gleichen Gitter-

[1]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932; W. Metag, erscheint gleichfalls in der ZS. f. Phys.

typs werden in der vorliegenden Arbeit Schmelzflußkristalle von *Kaliumchlorid*, *Kaliumbromid* und *Kaliumjodid*, gleichfalls aus reinsten de Haen-Präparaten, geprüft. Die Bearbeitung von Silberchlorid und Silberbromid wird im hiesigen Institut von Herrn Burghold durchgeführt.

§ 2. Kristallmaterial. Die Schmelzflußkristalle der drei Kaliumhalogenide wurden nach dem Kyropoulosverfahren hergestellt; ihrem Aussehen nach gleichen sie untereinander und den NaCl-Schmelzflußkristallen so sehr, daß eine rein äußerliche Unterscheidung unmöglich ist. Fast immer steht eine der Würfelebenen senkrecht zur Zieh- bzw. Wachstumsrichtung; die Kristallbegrenzung wird, soweit sie nicht gerundet erscheint, durch Würfelflächen, unterbrochen von Dodekaederabsätzen, gebildet (Fig. 1). Natürliche, frei aufgewachsene Sylvinkristalle aus Staßfurt

Fig. 1.
KCl-Schmelzflußkristall (S 1)
(natürliche Größe).

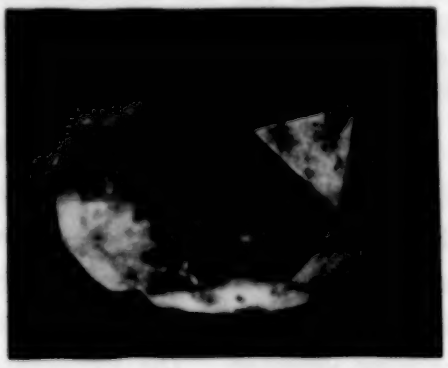


Fig. 2.
Natürlicher, frei aufgewachsener Sylvinkristall
aus Staßfurt (Nr. 1) (natürliche Größe).

(KCl Nr. 1, 2) zeigten neben gut ausgebildeten Würfelflächen nur die bekannten Oktaederebenen (Fig. 2). Zum Vergleich wurden weiterhin noch Sylvinspaltstücke mit streifigen, bläulichweißen Trübungszonen parallel zu einer der Würfelebenenrichtungen untersucht. Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Bergwerksdirektor Dipl.-Ing. Fr. Wegener des Werkes Krügershall der Burbach-Kaliwerke A.-G. in Teutschenthal wurden uns ferner aus der Lösung entstandene Bromkaliumkristalle zur Verfügung gestellt, die ausschließlich von Würfelflächen begrenzt waren.

Die Analysenscheine der zur Kristallherstellung benutzten de Haen-Präparate sind in der Tabelle 1 wiedergegeben, zu Vergleichszwecken auch jener der seinerzeit benutzten NaCl-Präparate. Von KJ wurde uns durch die Firma de Haen freundlicherweise eine Sonderanfertigung zur Ver-

Tabelle 1. Analysen der benutzten de Haen-Präparate.

Salz Fabrikationsnummern	NaCl 186, 196	KCl 94, 96, 179, 194	KBr 136	KJ Sonderanfertigung
Beimengungen in Gewichts-%:				
Wasserunlösliche Substanz	0,005	0,005	0,005	—
H_2S-Metalle	0,000 1	0,000 2	0,000 1	0,000
Eisensalze als Fe	0,000 1	0,000 01	0,000 03	—
Bariumsalze als Ba	—	—	0,002	0,000
Calciumsalze als Ca	0,005	0,005	0,002	—
Magnesiumsalze als Mg	0,001	0,001	0,000 5	—
Ammoniumsalze als NH_4	0,001	—	0,001	—
Kaliumsalze als K	0,01			
Carbonate als CO_3	—	—	0,005	0,000 (K_2CO_3)
Sulfate als SO_4	0,002	0,002	0,002	0,000
Nitrate als NO_3	0,001	0,002	0,001	0,00 (N_2O_5)
Chlorate als ClO_3	—	0,000 3	—	—
Bromate als BrO_3	—	—	0,000 5	—
Jodate als JO_3	—	—	—	0,000 (J_2O_5)
Arsenate als AsO_4	0,000 01	0,000 01	—	—
Cyanide als CN	—	—	—	0,00
Chloride als Cl			0,01	0,02
Bromide als Br	0,003	—		—
Jodide als J	0,001	—	0,001	

fügung gestellt, deren Reinheitsangaben mit jenen der Analysenscheine nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Bezüglich der feineren Unterschiede zwischen den KCl-Präparaten Nr. 96, 179 und 194 wurde uns von der Firma de Haen entgegenkommenderweise noch mitgeteilt, daß Nr. 194 etwas mehr H_2S-Metalle, Eisensalze, Sulfate und Nitrate enthält als Nr. 96, dagegen etwas weniger Eisensalze und mehr Sulfate als Nr. 179. Wir sprechen der Firma de Haen für ihre freundliche Unterstützung auch an dieser Stelle den besten Dank aus.

Von KCl ist zu Vergleichszwecken auch ein Kristall aus Kahlbaums reinstem Präparat zur Analyse mit Garantieschein hergestellt worden, von KBr wurden Schmelzflußkristalle aus Krügershall-Lösungskristallen gezogen, sowie aus einem als „grob" bezeichneten Firmenpräparat gleicher Herkunft, das 0,16% KCl enthält.

Sämtliche Versuche wurden in Zimmertemperatur an Würfelspaltstäbchen ausgeführt[1]), die, in bekannter Weise in Fassungen zentriert eingekittet, in den Zerreißapparat frei drehbar eingehängt und mit gleichförmiger Geschwindigkeit erschütterungs- und knickfrei belastet wurden. Die Festigkeitseigenschaften wurden demnach ausschließlich für *Zug senk-*

[1]) Wegen der Lichtempfindlichkeit des KBr wurde ein Schmelzflußkristall KBr S 1 ausschließlich bei rotem Lichte hergestellt und verarbeitet, was jedoch ohne erkennbaren Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften blieb.

recht zur Würfelebene bestimmt. Bei etwa der Hälfte aller Versuche befand sich das Kristallstäbchen während des Dehnungsversuchs zwischen gekreuzten Nicols, zur direkten Beobachtung der Verformungserscheinungen im Kristallinneren. Die freien Längen der Stäbchen betrugen ungefähr 12 mm, ihre Querschnitte meist 7 bis 14 mm^2. Die durch das Spalten bewirkte Verformung ist bei Querschnitten dieser Größe bereits so unbeträchtlich, daß die Stäbchen optisch spannungsfrei waren, wie auch ihre Oberflächen keinerlei Translationsstreifung aufwiesen[1]).

Wie bei Edners Versuchen an NaCl-Kristallen wurden die Versuchsstäbchen aus den Schmelzflußkristallen stets senkrecht zur Wachstumsrichtung herausgespalten. Im Gegensatz zu NaCl ergaben sich jedoch bei den Kaliumhalogeniden keine wesentlichen Unterschiede zwischen Stäbchen aus Kristallschichten verschiedener Höhenlage, so daß von der alleinigen Benutzung des Materials einer „Grundkristall"-Schicht abgesehen wurde.

§ 3. Translationsbeginn und Stufencharakter der Anfangsverformungen. Die Beobachtung der Verformungserscheinungen im Bereich geringer plastischer Dehnungen wurde nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Wie bei den NaCl-Untersuchungen wurde zunächst als „*Streckgrenze*" die Spannung ermittelt, bei welcher *auf den spiegelnden Seitenflächen* der Versuchsstäbchen *die ersten Translationsstreifen* sichtbar werden. Hierzu wurde die Belastung wie bei Schönfeld in Abständen von etwa 30 Sekunden um rund 5 g/mm^2 stetig erhöht und das Mittel zwischen der letzten und der vorangegangenen Spannungsstufe bestimmt. Das zweite Verfahren beruht auf der direkten Ablesung der Spannungen bzw. Belastungen, bei denen für die mittlere Belastungsgeschwindigkeit von 10 $g/mm^2 \cdot sec$ zwischen gekreuzten Nicols *im Stäbcheninneren doppelbrechende Schichten* auftreten (Fig. 3 bis 5, § 4).

Die beiden Methoden ergaben bezüglich der qualitativen Eigenschaften des Verformungsmechanismus in allen Fällen miteinander übereinstimmende Befunde; die drei Kaliumhalogenide verhalten sich dabei untereinander, wie auch mit synthetischem NaCl (Schönfeld), völlig gleichartig. Für homogene Zugbeanspruchung senkrecht zur Würfelebene erfolgt die Verformung bei allen vier Salzen durch Gleitung nach Rhombendodekaeder-

[1]) Werden bei höherer Temperatur (z. B. 600° C) *getemperte* Stäbchen *rasch* auf Zimmertemperatur gebracht, dann zeigt die optische Beobachtung *im Inneren örtlich begrenzte Dodekaedergleitung*, so daß äußerlich ebenfalls keine Translationsspuren gefunden werden. Bei langsamer Abkühlung bleibt die innerliche Gleitebenenbildung aus.

ebenen mit den zugehörigen Würfelflächendiagonalen als Gleitrichtungen. Von den vier zur Zugrichtung geometrisch gleichberechtigten Translationssystemen treten in den meisten Fällen nur zwei einander durchkreuzende Parallelscharen auf („zweischarige" Gleitung), so daß nur *eines* der beiden seitlichen Würfelflächenpaare der Kristallstäbchen Translationsspuren zeigt und doppelbrechende Gleitschichten nur bei Durchsicht senkrecht zum anderen seitlichen Würfelflächenpaar sichtbar werden. Für KCl wurde in Übereinstimmung mit dem analogen Verhalten bei NaCl (Edner) besonders festgestellt, daß bei den aus den oberen Kristallschichten (horizontal) gespaltenen Versuchsstäbchen die Translationsstreifung vorwiegend auf den im Ausgangskristall wagerecht gelegenen Seitenflächen auftritt, womit die für die Polarisationsbeobachtung in Betracht kommende Blickrichtung von vornherein gegeben ist. Stäbchen der unteren Kristallschichten zeigen häufiger Abweichungen; vierscharige Gleitung ist namentlich bei KBr öfter gefunden worden.

Während das Auftreten der Translationsstreifung nur *eine* bestimmte Spannungsgrenze liefert[1]), ergab die Polarisationsbeobachtung das Bestehen *mehrerer*, gut unterscheidbarer *Stufen des Verformungsvorgangs*. Die ersten wahrnehmbaren doppelbrechenden Gleitschichten sind meist schon zweischarig und bleiben zunächst auf einen Teil des Kristallinneren beschränkt: *lokale Gleitung*. Bei weiterer Spannungssteigerung verlängern sich die Gleitschichten, bis der Kristall von der *ersten durchlaufenden Gleitebene* durchsetzt wird. Die Anzahl solcher Gleitebenen vergrößert sich, bis eine sehr schnell erfolgende allgemeine Intensitätszunahme der doppelbrechenden Schichten eintritt: *„Fließbeginn"*; die Intensitätsänderung geschieht entweder „plötzlich" oder läuft, etwa parallel zur Zugrichtung, sehr rasch über das Bild des Kristalls hin, so daß die zugehörige Spannung scharf bestimmbar ist. Weitere Spannungszunahme ergibt mitunter *noch* eine deutliche Verformungsstufe, sobald stärkere *Bündel von Gleitschichten* anspringen: *stärkeres Fließen*.

Optische Verformungsstufen und Streckgrenzen wurden an *verschiedenen* Versuchsstäbchen bestimmt und ergaben insbesondere an den genauer untersuchten KCl-Kristallen gut reproduzierbare Zahlenwerte; bei den optischen Stufen scheint es ohne Belang zu sein, ob sie nacheinander am gleichen Stäbchen oder in selbständigen Einzelversuchen ermittelt werden. Sämtliche erhaltenen Daten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, wobei

[1]) Bei vierschariger Translation gibt es allerdings *zwei* verschiedene Streckgrenzen; das zweite einander durchkreuzende Gleitebenenpaar trat an KBr S 1 bei einer um etwa 15 g/mm² höheren Spannung auf als das erste Paar.

Tabelle 2. Optische Verformungsstufen und Streckgrenzen für Zug senkrecht zur Würfelebene von Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristallen und natürlichem KCl-Kristallmaterial.

Salz	Nr.	Ausgangsmaterial bzw. Herkunft	Optische Verformungsstufen in g/mm² (Polarisationsbeobachtung)				Streckgrenze in g/mm²
			lokale Gleitung	erste durchlaufende Gleitebene	Fließbeginn	stärkeres Fließen	Beginn oberflächlich sichtbarer Translationsstreifung
KCl	S 1	de Haen Nr. 94	—	—	—	—	112 ± 3,1 (22)
	S 2	„ Nr. 96	56,0 ± 1 (6)	79,7 ± 3,9 (19)	92,8 ± 2,9 (21)	113 ± 5 (4)	—
	S 3	„ Nr. 179	53,5 ± 3,2 (4)	80,0 ± 3,2 (5)	93,5 ± 3,4 (6)	111 ± 3,5 (3)	92,2 ± 0,5 (3)
	S 4	„ Nr. 194	—	79,2 ± 0,7 (3)	—	—	95,3 ± 1,6 (11)
	S 4′	Wie S 4, jedoch anderer Ofen, mit KBr verunreinigt?	51,2 ± 4,4 (5)	81,6 ± 4,0 (15)	97,6 ± 3,8 (10)	109,2 ± 3,2 (10)	92,7 ± 1,1 (6)
	S 5	Kahlbaum	—	—	—	—	~ 109 (2)
KBr	S 1	de Haen Nr. 136	48,5 ± 1,8 (4)	—	159 ± 6,3 (6)	—	155,3 ± 2,9 (17)
	S 2	Krügershall, grobkristallines Präparat	53,0 ± 2 (4)	105 ± 5 (3)	~ 163 (2)	—	—
	L 1	Krügershall, aus Lösung entstandene Einkristalle	—	102,5 ± 0,8 (4)	—	—	—
KJ	S 1	de Haen, Sonderanfertigung	~ 55	—	—	223 ± 15 (3)	137,8 ± 2,5 (5)
	S 1 a	Kristalle S 1, getempert 6 Std. bei 645° C	~ 55	—	—	226 ± 8 (8)	—
KCl	1	Natürlicher, frei aufgewachsener Sylvinkristall aus Staßfurt, optisch vollkommen	—	—	—	—	177 ± 2 (4)
	3 A	Sylvin-Spaltstücke mit streifigen bläulichweißen Trübungszonen parallel zu einer Würfelebene	—	—	—	—	678 (1)
	3 B		—	—	—	—	~ 670 (2)
	3 C		—	—	—	—	605 ± 2 (5)

die zur Berechnung der Mittelwerte jeweils benutzte Zahl von Einzelwerten in Klammern beigefügt ist. *Die Streckgrenze stimmt in allen Fällen* innerhalb des Fehlerbereichs *mit der Spannung bei Fließbeginn überein.* Die Polarisationsbeobachtung zeigt sich erwartungsgemäß viel empfindlicher als die Streckgrenzenbestimmung. *Der Beginn optisch nachweisbarer Plastizität liegt für die drei Kaliumhalogenide übereinstimmend bei rund* 50 g/mm², d. h. bei etwa der Hälfte (KCl) bzw. einem Drittel (KBr) der Spannung an der Streckgrenze; er entspricht quantitativ dem *Beginn photochemisch nachgewiesener Plastizität bei* NaCl-*Schmelzflußkristallen* [$\sim$ 50 g/mm²][1]).

Die ermittelten *Verformungsstufen* fallen für die aus verschiedenen de Haen-Präparaten hergestellten KCl-Kristalle innerhalb der Fehlergrenzen zusammen; für S 1 (und möglicherweise auch S 5) könnte die Streckgrenze erst bei der Spannung stärkeren Fließens sichtbar geworden sein[2]). Die genannten Übereinstimmungen dürften mit der Geringfügigkeit der Analysenunterschiede der de Haen-Präparate (§ 2) in Verbindung zu bringen sein, Unterschiede, die bei NaCl bereits merkliche Streckgrenzenverschiedenheiten zur Folge haben (Schönfeld). Noch auffallender ist die Übereinstimmung bei KBr, wo zwischen den Ausgangsstoffen von S 1 und S 2 sicherlich erhebliche Reinheitsunterschiede bestehen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß mit KCl S 1, KCl S 4 und KBr S 1 angestellte Temperversuche[3]), ähnlich den optischen Verformungsstufen bei KJ S 1 (Tabelle 2), keine Änderungen in der Lage der Streckgrenzen erkennen ließen.

Im Gegensatz zu den synthetischen Kristallen zeigen die natürlichen Sylvine die vom Steinsalz her bekannten Verunreinigungswirkungen. Bereits die Streckgrenze des frei aufgewachsenen Kristalls Nr. 1 ist merklich erhöht; ihre außerordentliche Steigerung bei den Spaltstücken Nr. 3 mit sichtbaren Verunreinigungen rührt zum Teil jedenfalls von Verfestigungswirkungen mechanischer Art her, nachdem sechsstündiges Tempern bei 600° C hier (Nr. 3C) ein Absinken bis auf 271 g/mm² ergab.

§ 4. Verformung bis zum Zerreißen. Die optischen Erscheinungen zwischen gekreuzten Nicols bei weiterer Spannungszunahme zeigt Fig. 3

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Vortrag vom 8. Intern. Kongreß für Photographie. Dresden, August 1931. H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 1932.

[2]) Hierfür spricht, daß an Spaltstäbchen von KCl S 1, die 6 Stunden bei 600° C getempert waren, *zwei* verschiedene Streckgrenzenwerte auftraten, wovon 112 $\pm$ 5,8 g/mm² (7) mit der Streckgrenze der ungetemperten Stäbchen S 1 und der Spannung stärkeren Fließens bei S 2, S 3 sowie S 4′ übereinstimmt, wogegen 96,7 $\pm$ 2,5 g/mm² (4) innerhalb der Fehlergrenzen mit den Streckgrenzen der übrigen de Haen-KCl-Kristalle zusammenfällt.

[3]) Vgl. die auf diese Arbeit folgende Veröffentlichung.

Fig. 3. Doppelbrechende Gleitschichten eines KCl-Stäbchens (S 4) bei verschiedenen Verformungsstufen im entlasteten Zustande (8fache Vergrößerung).

Fig. 4. Doppelbrechende Gleitschichten in Reißstücken von KCl-Schmelzflußkristallen (Würfelspaltstäbchen, 6fache Vergrößerung).

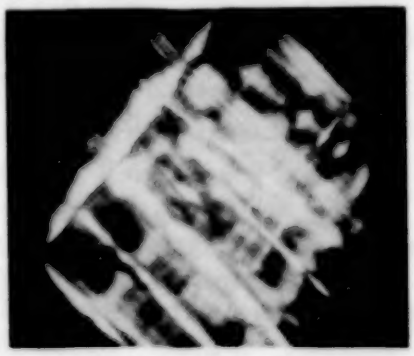


Fig. 5. Räumlich gekrümmte, doppelbrechende Gleitschichten in einem Reißstück eines KCl-Schmelzflußkristalles (Würfelspaltstäbchen, 12fache Vergr.).

an einem KCl-Stäbchen (S 4). Das Stäbchen wurde bei verschiedenen Spannungsstufen entlastet, aus der Dehnungsapparatur entfernt, in einem Polarisationsmikroskop photographiert und hierauf im Apparat weitergedehnt. Fig. 3a zeigt das unbelastete Stäbchen, Fig. 3b das Aussehen an der Streckgrenze bei 95,5 g/mm², Fig. 3c die Verstärkung des deutlichsten, durch eine Marke gekennzeichneten Gleitbündels bei 154,5 g/mm², jenseits des „stärkeren Fließens". In Fig. 3c ist bereits deutlich sichtbar — in Fig. 3b erst angedeutet —, daß der Neigungswinkel des stärksten Gleitbündels gegen die Würfelkante abgenommen hat und nur mehr etwa 40° (statt 45°) beträgt. Bei weiterer Verformung bis 206 g/mm² (Fig. 3d) treten noch mehr solche von der reinen Dodekaederrichtung abweichende Gleitschichten auf; nach dem bei 254 g/mm² stattgefundenen Zerreißen (Fig. 3e) sind diese Schichten sogar vorherrschend. Es ist bemerkenswert, daß die Reißebene durch eine Kreuzungsstelle und durch die an den Seitenflächen gelegenen Enden von Spannungsschichten hindurchgeht, ferner, daß diese letzteren erst unmittelbar vor dem Reißen aufgetreten sein können.

Die Winkel der *von den Rhombendodekaederrichtungen abweichenden Gleitschichten* wurden an einer größeren Anzahl von Stäbchen aller drei Kaliumhalogenide bestimmt und schwankten zwischen 37 und 45° ohne erkennbare Vorzugswerte. Wollte man sie als kristallographische Ebenen (hk0) der Dodekaederzone auffassen, dann kämen als kleinste zulässige Indizes (430) in Betracht; dies ist jedoch abzulehnen, nachdem *anomale Gleitschichten verschiedener Neigung* am gleichen Stäbchen auftreten (Fig. 4a) und bei KCl *zwischen geraden vielfach auch deutlich gekrümmte Schichten* gefunden sind (Fig. 4b). Diese Krümmung scheint außer um eine Würfelkante als Drehungsachse auch noch um davon abweichende Richtungen möglich zu sein (Fig. 5). Im Endstadium der Verformung sich stark verfestigender Stäbchen liegt also *nicht-kristallographisches Gleiten*, bzw. Fließen vor — besonders ausgeprägt bei getemperten KCl-Kristallen. Ähnliche Erscheinungen treten bei synthetischen NaCl-Kristallen nur in viel untergeordneterem Maße auf.

Die Würfelreißflächen der synthetischen Kaliumhalogenidkristalle waren stets zur Gänze spiegelnd. In einigen Fällen konnte direkt beobachtet werden, daß das *Reißen mit endlicher Geschwindigkeit erfolgt*. Zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, bildet sich an der seitlichen Begrenzung des Kristalls an irgendeiner Stelle ein „Pfauenauge", das im Verlauf von 1 bis 2 Sek. unter fortwährendem Knacken längs einer horizontalen Würfelebene zur gegenüberliegenden Seitenfläche hinwandert, worauf der Kristall zerrissen ist. Die Reißflächen der frei aufgewachsenen natürlichen Sylvin-

kristalle waren ebenfalls zur Gänze spiegelnd, die der sichtbar verunreinigten KCl-Spaltstücke Nr. 3 dagegen zeigten die *begrenzte Spiegelbildung*, die an synthetischen NaCl-Kristallen mit Fremdzusätzen von Edner und Schönfeld gefunden worden ist.

§ 5. Statistik der Zerreißwerte. Gegenüber den Erfahrungen an synthetischen Steinsalzkristallen fällt auf, daß die Zerreißwerte, insbesondere bei synthetischem KCl, eine erhebliche Streuung aufweisen. Möglicherweise ist das mit dem häufigen Auftreten anomaler und gekrümmter Gleitschichten in Verbindung zu bringen, das ja bei KCl besonders ausgesprochen ist. Ferner könnte auch das Fallenlassen der Beschränkung auf eine „Grundkristall"-Schicht (§ 2) zur Unschärfe der Zerreißwerte beigetragen haben. Nachdem die Bildung einfacher Mittelwerte für die Zerreißfestigkeit in den meisten Fällen nicht mehr ohne weiteres gerechtfertigt erschien, mußte die *statistische Häufigkeitsfunktion der Zerreißwerte* bestimmt werden, wozu

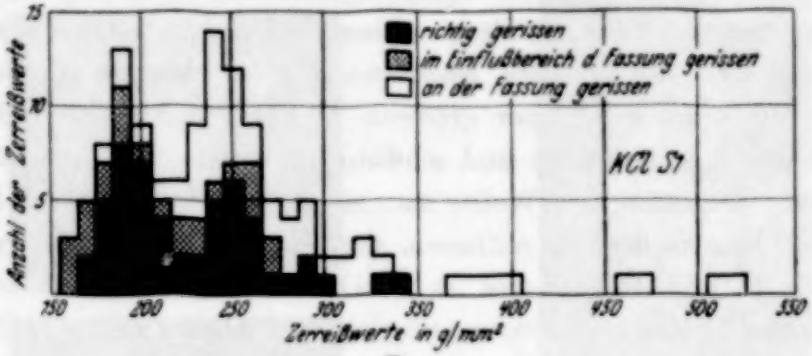


Fig. 6.
Statistik der Zerreißwerte der Würfelspaltstäbchen von Schmelzflußkristallen KCl S 1.

eine große Zahl von Einzelwerten (z. B. 117 bei KBr S 1) zur Verfügung stand. Zur Ausgleichung des Zahlenmaterials wurden die Daten in Gruppen von 10 zu 10 g/mm² eingeteilt und die Summe der Anzahlen je zweier Nachbargruppen als Ordinate der Gruppengrenze aufgetragen. Alle Verteilungskurven wurden hinterher noch auf gleiche Gesamtversuchszahl umgerechnet.

Bei der Bestimmung der Einzelwerte wurde stets notiert, ob das Zerreißen „richtig", d. h. im mittleren Teile des Stäbchens oder an der Fassung erfolgte, oder schließlich in dem den Fassungen benachbarten Einflußbereich der letzteren (Bereich der vom Rand der Fassungen ausgehend gedachten Dodekaedergleitebenen). Fig. 6 zeigt am Beispiel des KCl S 1 (63 Einzelwerte) den Anteil dieser drei Reißarten an der Häufigkeitsverteilung der Zerreißwerte. Die beiden Hauptmaxima sind für die richtig und die an den Fassungen gerissenen Stäbchen die gleichen, wobei die an

einer Fassung gerissenen bemerkenswerterweise immer das *höhere* Maximum bevorzugen; die Mitberücksichtigung der Werte aus den Einflußbereichen gibt keine grundsätzliche Änderung der Verteilungskurve, so daß im folgenden stets sämtliche erhaltenen Einzeldaten verwertet worden sind. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Festigkeit des Kristalls im Einflußgebiet der Fassungen infolge mangelhafter Zentrierung etwas beeinträchtigt sein kann; geringere Zentrierungsfehler dagegen bleiben infolge der Plastizität der Stäbchen unschädlich und werden erst von Belang, wenn die Sprödigkeit des Kristalls durch besonders starke Verfestigung merklich angestiegen ist. Gegenüber der Realität der sonstigen Häufigkeitsmaxima werden also die seltenen, durch Reißen an einer Fassung erhaltenen Höchstwerte selbst nur untere Grenzen der wirklich möglichen Maximalverfestigungen darstellen.

Zur Gewinnung der großen Anzahl der Versuchswerte mußten stets mehrere, aus dem gleichen Material hergestellte Kristalle verarbeitet werden. Fig. 7 belegt am Beispiel des KBr S 1 (117 Einzelwerte), daß die Zerreißwerte genügend vieler Stäbchen *eines* Kristalls (27 Einzelwerte) bereits die Gestalt der Gesamtverteilungskurve wiedergeben. Die *Gruppenbildung der Zerreißwerte* ist demnach bereits Eigenschaft eines Einzelkristalls von wenigen Kubikzentimetern Rauminhalt. Geringe Veränderungen der Herstellungsbedingungen können allerdings unter Umständen trotz gleichen Ausgangsmaterials gewisse Verschiedenheiten der Kohäsionseigenschaften zur Folge haben, weswegen z. B. in der Tabelle 2 (§ 3) und im folgenden zwei zu verschiedenen Zeiten hergestellte Gruppen von KCl-Kristallen aus de Haen-NaCl Nr. 194 als KCl S 4 und KCl S 4′ unterschieden sind.

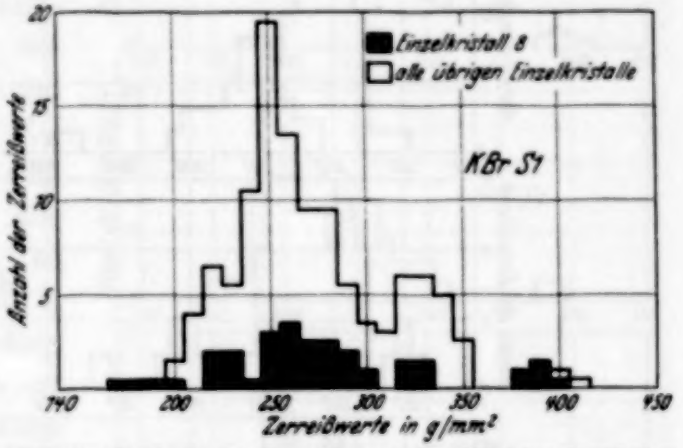


Fig. 7. Statistik der Zerreißwerte der Würfelspaltstäbchen von Schmelzflußkristallen KBr S 1.

Die statistischen Verteilungskurven der Zerreißwerte für die KCl-Kristalle S 1 bis S 4′ und Nr. 1 sind in Fig. 8 wiedergegeben. Im Gegensatz zur Übereinstimmung der Streckgrenzen und optischen Verformungsstufen der fünf KCl-Schmelzflußkristallarten (§ 5, Tabelle 2) bestehen bei den Zerreißfestigkeiten deutliche Verschiedenheiten; gemeinsam erscheint

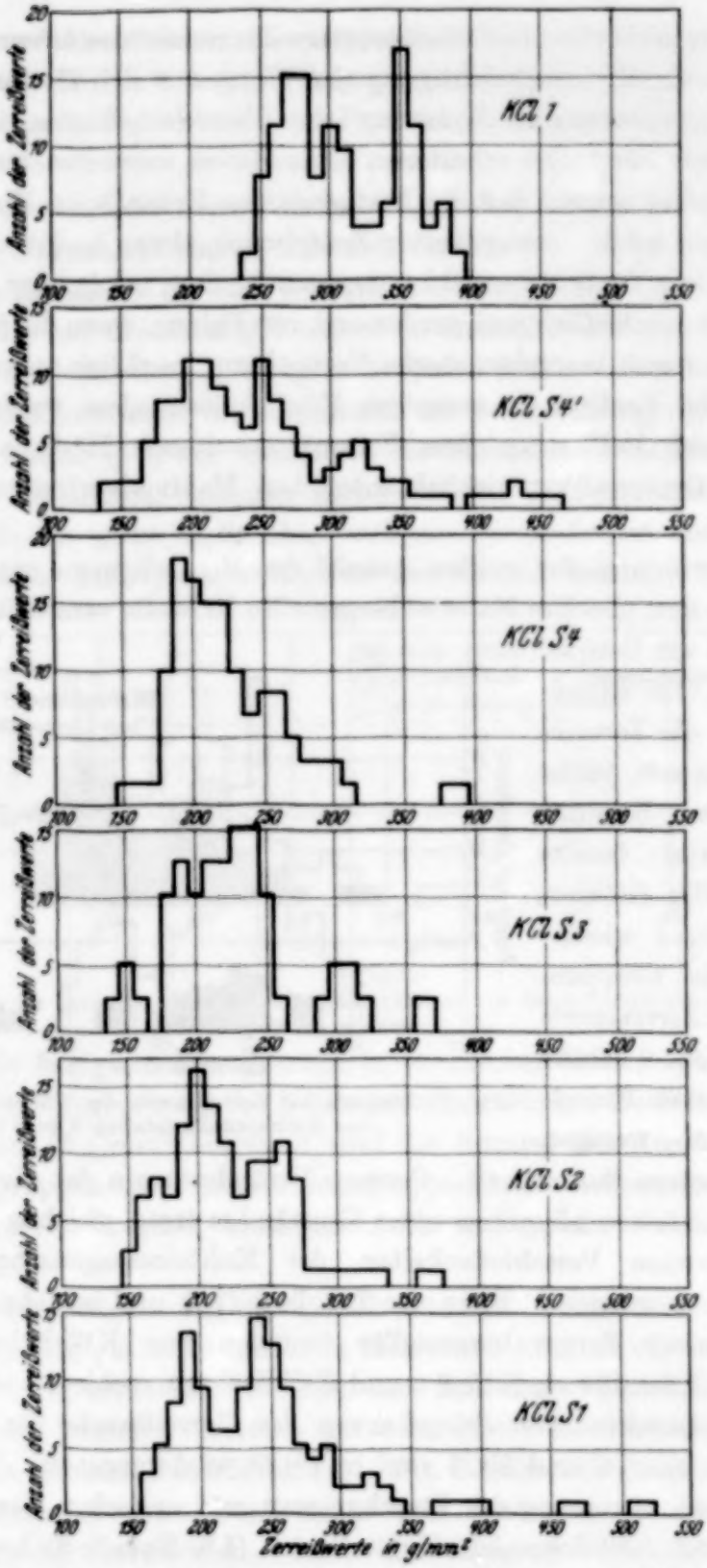


Fig. 8. Statistische Verteilung der Zerreißfestigkeiten von KCl-Kristallen für Zug senkrecht zur Würfelebene.

nur das Bestehen zweier Hauptmaxima etwas verschiedener Lage, wogegen am natürlichen, frei aufgewachsenen Sylvinkristall bei wesentlich höheren Spannungswerten drei ausgeprägte Maxima gelegen sind.

Die Verteilungskurven für KBr S 1 und KJ S 1 wurden in ähnlicher Art wie Fig. 8 aufgezeichnet. Sie sind in Fig. 9 mit der ihnen am ähnlichsten geformten Verteilungskurve von KCl S 4 wiedergegeben, sowie mit der für NaCl S 2, die nach den von Schönfeld ermittelten Einzelwerten berechnet ist. Die Verteilungskurven der drei Kaliumhalogenide liegen innerhalb des gleichen Spannungsbereichs und weisen für KBr und KJ nahezu die gleiche Gestalt auf: *ein* Maximum übertrifft alle sekundären Erhebungen, so daß die KCl-Kristalle (Fig. 8) davon deutlich verschiedene Typen aufweisen. NaCl steht dem KBr und KJ insofern näher, als es in der hier gewählten Darstellung *ein* einziges, *sehr steiles* Häufigkeitsmaximum besitzt. Die an den untersuchten Kaliumhalogenidkristallen gefundenen Häufigkeitsmaxima der Zerreißwerte sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Die hohen, durch Beimengungen und Vorverfestigung bedingten Zerreißwerte des natürlichen KCl-Materials zeigen, daß solche

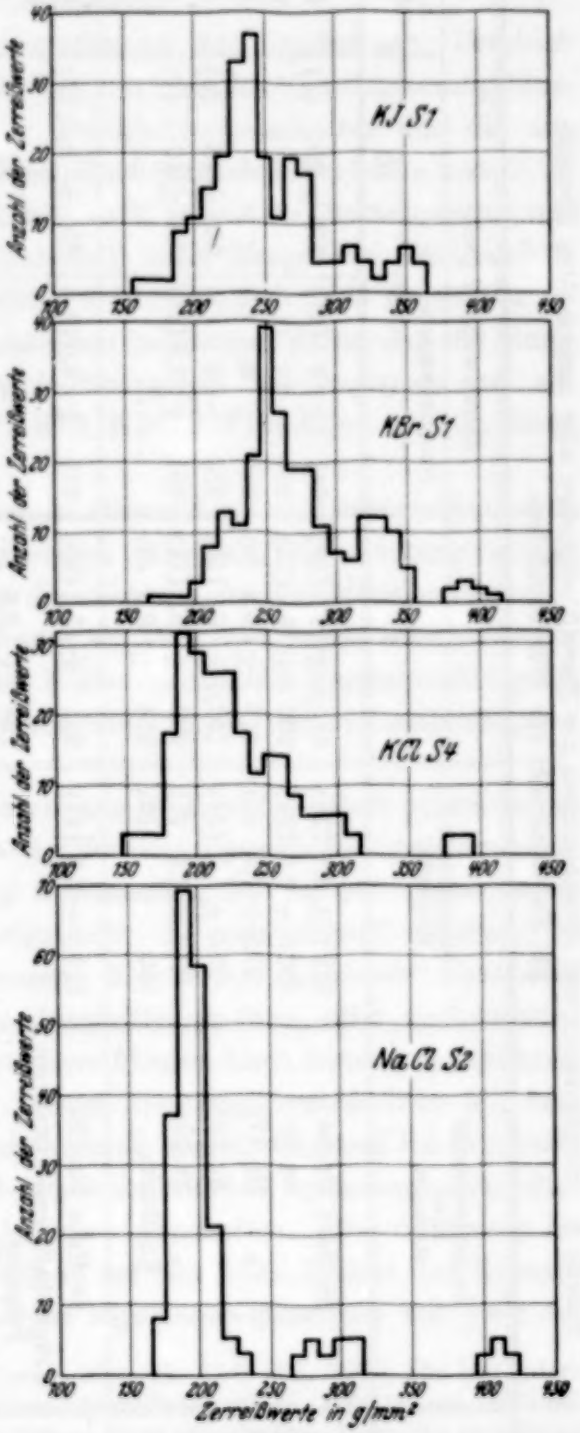


Fig. 9.
Vergleich der statistischen Verteilungsfunktionen der Zerreißfestigkeiten für Zug senkrecht zur Würfelebene von Schmelzflußkristallen aus NaCl, KCl, KBr und KJ.

Tabelle 3. Streckgrenzen und Hauptmaxima der Zerreißfestigkeiten aller untersuchten Kristalle für Zug senkrecht zur Würfelreißebene.

Salz	Nr.	Ausgangsmaterial bzw. Herkunft	Streckgrenze in g/mm²	Zerreißwerte in g/mm²			
				Hauptmaxima			Höchstwerte
				I	II	III	
KCl	S 1	de Haen Nr. 94	112 ± 3,1 (22)	195,5 ± 11 (19)	241 ± 9 (21)	273 ± 10 (8)	513
	S 2	„ Nr. 96	(92,8 ± 2,9) (21)	202 ± 8 (15)	254 ± 10 (14)	—	369
	S 3	„ Nr. 179	92,2 ± 0,5 (3)	213 ± 10,5 (9)	243 ± 6,4 (7)	—	368
	S 4	„ Nr. 194	95,3 ± 1,6 (11)	193,0 ± 8,6 (15)	250 ± 9 (9)	289 ± 15 (4)	385
	S 4′	„ Nr. 194	92,7 ± 1,1 (6)	202 ± 3,9 (11)	251 ± 7,8 (13)	285 ± 10 (7)	456
	S 5	Kahlbaum	109 (2)	214 ± 8,5 (7)	—	—	335
KBr	S 1	de Haen Nr. 136	155,3 ± 2,9 (17)	251 ± 5,7 (38)	275 ± 4,0 (20)	320 ± 5,2 (12)	403
	S 2	Krügershall, grobkristallines Präparat	—	194 ± 2,5 (4)	—	—	197
	S 3	Aus Kristallen KBr L 1	nicht beobachtbar	254 ± 6 (4)	—	—	294
	L 1	Krügershall, aus Lösung entstandene Einkristalle	nicht beobachtbar	238 ± 4 (8)	285 ± 7 (11)	—	406
KJ	S 1	de Haen, Sonderanfertigung	137,8 ± 2,5 (5)	237 ± 8,6 (21)	274 ± 2 (6)	—	354
KCl	1	Natürliche, frei aufgewachsene Sylvinkristalle aus Staßfurt, optisch vollkommen	177 ± 2 (4)	280 ± 4 (8)	304,5 ± 2 (5)	351 ± 6 (9)	381
	2		—	345 ± 11 (3)	—	—	399
	3 A	Sylvin-Spaltstücke mit streifigen bläulichweißen Trübungszonen parallel zu einer Würfelebene	678 (1)	743 ± 9,5 (5)	—	—	755
	3 B		670 (2)	751 ± 14 (5)	—	—	882
	3 C		605 ± 2 (5)	636 ± 15 (5)	—	—	674

Einflüsse, wie bereits für das NaCl bekannt, sehr viel stärkere Festigkeitssteigerungen bewirken können, als den an den reinsten synthetischen Kristallen gefundenen Höchstwerten entspricht.

§ 6. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse. Vergleich zwischen NaCl, KCl, KBr *und* KJ. Die vorstehenden Versuche ermöglichen einen quantitativen Vergleich der Festigkeitseigenschaften für die aus reinsten de Haen-Präparaten hergestellten Schmelzflußkristalle von KCl, KBr und KJ untereinander und mit NaCl, soweit die Beimengungen auf Grund der Analysenergebnisse (Tabelle 1) nach Menge und Wirksamkeit als hinreichend gleichartig betrachtet werden können. Die Ergebnisse an weniger reinem Kristallmaterial sprechen im übrigen dafür, daß die Empfindlichkeit der Festigkeitseigenschaften gegen Beimengungen im allgemeinen in der Reihenfolge NaCl, KCl, KBr, KJ abnimmt, d. h. im Sinne zunehmenden Gitterabstandes.

Für Zug senkrecht zur Würfelebene stimmt der *Translationsmechanismus* der vier Alkalihalogenide grundsätzlich überein[1]), die Gleitung erfolgt nach *Rhombendodekaederebenen in der Richtung der Würfelflächendiagonale*. Bei *höheren Verformungsgraden finden* an allen vier Salzen *nicht-kristallographische Gleitungen* statt, bei den Kaliumhalogeniden ausgesprochener als an NaCl, und bei KCl insbesondere auch unter Bildung *makroskopisch gekrümmter Gleitschichten*.

Während für NaCl bei Beobachtung in durchfallendem polarisiertem Lichte bisher keine Besonderheiten der Verformungserscheinungen angegeben worden sind, wurden *an den drei Kaliumsalzen drei bis vier wohldefinierte „optische" Verformungsstufen* festgestellt: 1. *erste „lokale" Gleitung*, in begrenzten Teilen des Kristallinneren; 2. *erste „durchlaufende" Gleitebene*; 3. nahezu plötzlich einsetzende Intensitätszunahme aller vorhandenen Gleitschichten: *Fließbeginn*; 4. *stärkeres Fließen* durch Entstehung gröberer Gleitschichtenbündel. Die zur „lokalen Gleitung" erforderliche Mindestspannung liegt für die drei Kaliumhalogenide übereinstimmend bei 50 g/mm^2; die höheren Verformungsstufen besitzen individuelle Spannungswerte ohne erkennbare Beziehung zu den Anioneneigenschaften. *Die Spannung bei Beginn deutlicher Translationsstreifung* auf den Seitenflächen der Kristallstäbchen („Streckgrenze") *stimmt im allgemeinen quantitativ mit jener des*

[1]) Die von M. J. Buerger, Amer. Min. **15**, 114, 226, 1930, für besondere Beanspruchungsarten bei sämtlichen Alkalihalogeniden behauptete Würfelflächengleitung konnte an den vier Salzen trotz eingehender Versuche in keinem Falle gefunden werden. Siehe auch das negative Resultat an natürlichem Steinsalz bei G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 478, 1932, auf S. 485; ferner O. Mügge, Centralbl. f. Min. 1931, S. 253.

Fließbeginns überein, kann aber auch mit der des *stärkeren Fließens* zusammenfallen, so daß gegebenenfalls Stäbchen des gleichen Kristalls mit *zwei* verschiedenen, scharfen Streckgrenzenwerten erhalten werden können.

Die *zeitliche Natur der Ausbildung der Verformungserscheinungen und des Zerreißvorgangs* konnte insbesondere bei KCl durch direkte Beobachtung sichergestellt werden.

Die *Zerreißspannungen* aller vier Alkalihalogenide geben keinen scharf bestimmten Wert, sondern eine *statistische Verteilungsfunktion*, deren *Häufigkeitsmaxima* bei den Kaliumhalogeniden deutlich unschärfer sind als beim Natriumchlorid. Die Lage dieser Häufigkeitsmaxima läßt keine einfache Beziehung zu den Eigenschaften der Gitterbausteine der Salze erkennen[1]). Die Versuche an KCl sprechen vielmehr dafür, daß Lage und Gestalt der Häufigkeitsmaxima durch geringe Beimengungsunterschiede merklich beeinflußt werden, so daß eindeutige Festigkeitsvergleiche infolge der geringen vorhandenen Verschiedenheiten eben durch diese Unsicherheit unmöglich gemacht werden. Die Versuche haben den Eindruck vermittelt, daß die Plastizität der Kaliumhalogenide vom Chlorid zum Jodid zunimmt, ohne daß dies jedoch in den Zahlenwerten unmittelbar zu belegen ist.

Herrn Prof. A. Smekal möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen. Herrn Prof. v. Wolff, Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität, danken wir sehr für die leihweise Überlassung eines Polarisationsmikroskops, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Leihgabe von Apparaten.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, April 1932.

[1]) Ebenso haben von Hand ausgeführte gegenseitige Ritzversuche keine eindeutige Reihung der vier Salze ergeben.

Orientierungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumchloridkristalle.

Von **Willi Schütze** in Halle (Saale).

(Eingegangen am 13. April 1932.)

Es wird gezeigt, daß das *Schubspannungsgesetz* an der Streckgrenze von KCl- und KBr-Schmelzflußkristallen *für alle in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen exakt erfüllt* ist. An den *gleichen Versuchsstäbchen* ergibt sich die *Geltung des Normalspannungsgesetzes* für den Zerreißvorgang durch den Nachweis der *Richtungsunabhängigkeit der statistischen Gruppenbildung der Grenznormalspannungswerte*. Für Zug senkrecht zur Oktaederebene gelingt eine Bestätigung des Normalspannungsgesetzes nicht, vermutlich wegen der hier vorliegenden Behinderung normaler Verformung und Verfestigung. Die Werte der Kohäsionsgrenzen sind unabhängig von der Orientierung der Seitenflächen der Versuchsstäbchen.

§ 1. Übersicht. Das Festigkeitsverhalten verformungsfähiger Kristalle kann für irgendeine kristallographisch bestimmte Zugrichtung mindestens durch zwei besondere Punkte gekennzeichnet werden, etwa die *Streckgrenze* als Spannung bei geeignet definiertem Beginn deutlicher Plastizität, sowie die *Zerreißgrenze*. Für die *Richtungsabhängigkeit* dieser beiden Grenzspannungen wurden bisher zwei Gesetzmäßigkeiten in Vorschlag gebracht, das Schmidsche *Schubspannungsgesetz* (1924) für den Plastizitätsbeginn durch Gleitebenenbildung[1]) und das Sohnckesche *Normalspannungsgesetz* (1869) für das Zerreißen längs ebener Spaltflächen.

Nach dem *Schubspannungsgesetz* ist für den Beginn der Gleitebenenverformung eine bestimmte *Grenzschubspannung in der Gleitrichtung* maßgebend. Es ist bisher nur an Metallkristallen geprüft und daselbst mit gutem Erfolg (Zn, Cd, Bi)[2]) bestätigt, wobei wegen der zylindrischen Form der Kristalle ein etwaiger Orientierungseinfluß von Seitenflächen noch unbekannt ist.

Das *Normalspannungsgesetz* kennzeichnet das Zerreißen durch eine bestimmte *Grenznormalspannung für die Reißebene*. Seine Überprüfung

[1]) Für den Fall von Plastizitätsbeginn durch Zwillingsbildung ist bisher noch keine bestimmte Gesetzmäßigkeit erkannt worden.

[2]) P. Rosbaud u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 207, 1925 (Zn); W. Boas u. E. Schmid, ebenda **54**, 16, 1929; **57**, 575, 1929 (Cd); M. Georgieff u. E. Schmid, ebenda **36**, 759, 1926 (Bi).

an unbewässertem Steinsalz durch eine Reihe von Beobachtern ergab nur teilweisen Erfolg[1]), dagegen liegen gute Bestätigungen an bewässertem Steinsalz[2]) und an Metallkristallen (Zn, Bi, Te)[3]) vor. Auch in den letzteren Fällen ist ein etwaiger Einfluß der Orientierung von Seitenflächen ausgeschaltet, nicht aber bei den mit kantigen Stäbchen ausgeführten Versuchen an unbewässertem Steinsalz. Tatsächlich haben Sella und Vogt einen erheblichen *Einfluß der Seitenflächen* ihrer Versuchsstäbchen festgestellt und dies als grundsätzlich wichtiges Ergebnis angesehen. Nachdem dabei geschliffene Stäbchen benutzt wurden, ist in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten vermutet worden, daß dieser Einfluß auf verschieden große Bearbeitungsverfestigung zurückzuführen sei, jedoch wurde eine endgültige Aufklärung bisher nicht erbracht[4]).

Bei den bisherigen Normalspannungsbestimmungen ist man stets von der Meinung ausgegangen, daß die Grenznormalspannung als echte Kristallkonstante aufzufassen ist, die unabhängig von etwa vorangegangener Verformung des Kristalls einen bestimmten Wert besitzt. In einer Reihe von Fällen ist das Kristallmaterial entweder grundsätzlich als spröde betrachtet worden (unbewässertes NaCl, Te) oder wenigstens für die benutzten Versuchstemperaturen und Zugrichtungen (Zn, Bi). Die Berechtigung dieser Annahmen ist für Metallkristalle noch ungeklärt, die wenigen, anscheinend abweichenden Tieftemperaturergebnisse an gedehnten Zn-Kristallen sind durch außerordentlich große Streuung[5]) gekennzeichnet, wobei die Identität von Gleit- und Spaltebene vielleicht erschwerend mitwirkt. Bei trockenem oder belastet abgelöstem Steinsalz hingegen sind Gleit- und Spaltebenen voneinander verschieden und dem Zerreißen vorangehende Verformungen nunmehr so vielfach nachgewiesen, daß das *Normalspannungsgesetz* hier unter allen Umständen *als Verfestigungsgesetz* anzusprechen ist[6]). Wird die Verformung des Steinsalzes durch Bewässerung weitgehend gefördert, so ergibt sich bezeichnenderweise eine sehr gute Bestätigung des Normal-

---

[1]) L. Sohncke, Pogg. Ann. **137**, 177, 1869; A. Sella u. W. Voigt, Wied. Ann. **48**, 636, 1893; E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929; G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932.

[2]) G. F. Sperling, a. a. O.

[3]) E. Schmid, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 342 (Zn); M. Georgieff u. E. Schmid, a. a. O. (Bi); E. Schmid u. G. Wassermann, ZS. f. Phys. **46**, 653, 1928 (Te).

[4]) Vgl. dazu A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[5]) W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 845, 1930, Fig. 6 auf S. 853.

[6]) A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 581, 1931; Metallwirtschaft **10**, 831, 847, 1931.

spannungsgesetzes, wogegen das geringe Verformungsvermögen im unbewässerten Zustande nur eine unvollkommene Erfüllung zuließ[1]).

Ist das Normalspannungsgesetz nunmehr wenigstens für Salzkristalle als ein Verfestigungsgesetz anzusehen, dann muß es möglich sein, *Schubspannungs- und Normalspannungsgesetz am gleichen Versuchsmaterial* nachzuweisen. Da ein etwaiger Orientierungseinfluß der Seitenflächen hierbei in Erscheinung treten könnte, schien es wünschenswert, ihn endgültig aufzuklären. Im nachfolgenden wird an synthetischen KCl-Kristallen gezeigt, daß ein derartiger Einfluß nach Beseitigung der Bearbeitungsverfestigung *nicht* vorhanden ist; ferner, daß das *Schubspannungsgesetz für Zugrichtungen in einer Würfelebene exakt erfüllt* ist und in welchem Sinne von einer gleichzeitigen *Geltung des Normalspannungsgesetzes* gesprochen werden kann.

§ 2. Einfluß des Temperns auf die Kohäsionsgrenzen des Kristallmaterials. Die Versuche wurden an den in der vorangehenden Veröffentlichung[2]) genauer untersuchten KCl-Schmelzflußkristallen ausgeführt, zur Kontrolle wurden auch KBr-Kristalle herangezogen. Da zur Bestimmung der Streckgrenze von ebenen Flächen begrenzte Stäbchen notwendig sind, mußte die Herstellung von Versuchsstäbchen mit verschiedenen Achsenrichtungen durch Sägen aus größeren Kristallstücken vorgenommen werden, so daß zur Beseitigung der unvermeidlichen Bearbeitungsverfestigung ein nachfolgendes Tempern erforderlich war. Es mußte daher zunächst der Einfluß des Temperns auf unbearbeitetes Kristallmaterial untersucht werden, um herauszufinden, ob die Reinheit der Kristalle hinreichte, um einen Einfluß der Wärmevergangenheit auf die Festigkeitseigenschaften auszuschließen. Dies wurde an einer Reihe synthetischer und natürlicher Kaliumhalogenidkristalle geprüft, worüber Tabelle 1 näheren Aufschluß gibt. Bei diesen Versuchen wurden ausschließlich Würfelspaltstäbchen benutzt. Sie wurden im elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und nachher darin langsam abgekühlt, bei KCl S 4 und KBr S 1 dagegen sogleich auf Zimmertemperatur abgeschreckt.

Die Bestimmung der *Streckgrenze* (und bei KCl S 1 auch des Fließbeginns) wurde wie in der vorangehenden Arbeit vorgenommen. Sie erwies sich bei den reinen synthetischen Kristallen aus Schmelze und Lösung (KCl S 1, KCl S 4, KBr S 1, KBr L 1) *unveränderlich*; unreiner und überdies vorverfestigter natürlicher Sylvin (KCl 3C) ergab die von ebensolchem Steinsalz her bekannte Erniedrigung des Plastizitätsbeginns.

[1]) G. F. Sperling, a. a. O.
[2]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932.

Tabelle 1.

Einfluß des Temperns auf die Streckgrenze und die Zerreißwerte von KCl- *und* KBr-*Kristallen für Zug senkrecht zur Würfelreißebene.*

Kristall Nr.	Ausgangsmaterial	Kohäsionsgrenzen in g/mm² (F = Fließbeginn, S = Streckgrenze, Z = Zerreißwerte)			
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	6 Std. bei 730° C
KCl S 1	de Haen Nr. 94	F	(~95)	96,7 ± 2,5 (4)	nicht beobachtbar
		S	112 ± 3,1 (22)	112 ± 5,8 (7)	
		Z	167 ± 1 (3)	—	—
			177,5 (2)	177,5 (1)	—
			195,5 ± 11 (19)	199 ± 6 (3)	199 ± 6,5 (3)
			241 ± 9 (21)	238 ± 17 (3)	239 ± 13 (6)
			273 ± 10 (8)	274 (2)	275 (1)
			294 (2)	297 ± 6 (6)	—
			321 ± 9 (4)	334 (2)	—
			386 (2)	370 ± 7 (3)	351 (1)
			460 (1)		
			513 (1)		
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	6 Std. bei 730° C
KCl S 4	de Haen Nr. 194	S	95,3 ± 1,6 (11)	92,8 ± 2,5 (6)	96,5 (2)
		Z	155 (1)	—	—
			171 5 (1)	—	168 (2)
			193,0 ± 8,6 (15)	195 ± 6,5 (4)	191 ± 9 (3)
			212,5 ± 1,4 (5)	—	214 (1)
			222 ± 1,3 (4)	224 (1)	229 (1)
			250 ± 9 (9)	241 ± 5 (3)	—
			289 ± 15 (4)		
			385 (1)		
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	6 Std. bei 700° C
KBr S 1	de Haen Nr. 136	S	155,3 ± 2,9 (17)	163,7 ± 2,2 (6)	159 ± 2 (3)
			162 (± 1) (2)	164 ± 2 (5)	—
		Z	212 ± 2,4 (8)	216 (1)	216 (1
			224,5 ± 2,8 (7)	—	220 (2)
			235 ± 1 (4)	235 (2)	230 (1)
			245 ± 2,8 (17)	—	245 (± 4) (2)
			255 ± 2,8 (21)	251 ± 3 (3)	—
			262 (2)	262 (1)	262 ± 3 (3)
			275 ± 4,0 (20)	273 ± 4 (6)	274 (± 3) (2)
			287 (2)	287 ± 2 (5)	286 (± 3) (2)
			295 ± 4,1 (7)	300 ± 2 (4)	299 (1)
			320 ± 5,2 (12)	323 (1)	—
			341 ± 5,2 (10)	352 (1)	332 (1)
			392 ± 10 (4)	—	383 (1)
					434 (1)

Kristall Nr.	Ausgangsmaterial	Kohäsionsgrenzen in g/mm² (S = Streckgrenze, Z = Zerreißwerte)			
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	6 Std. bei 735° C
KCl 1	Natürlicher Einkristall aus Staßfurt, optisch vollkommen	S	177 ± 2 (4)	nicht beobachtbar	nicht beobachtbar
		Z	256 ± 10 (3) 281 ± 4 (5) 301 ± 5 (3) 327 (1) 351,5 ± 5 (7) 378,5 ± 2 (3)	259 ± 6 (3) 276 (2) 303 (1) — 342 (1)	262 (1) 284 (1) 306 (2) 324 (1) 359 (1)
			ungetempert	8 Std. bei 600° C	
KCl 3B	Natürliches, unreines Sylvinspaltstück	S	~670 (2)	nicht beobachtbar	
		Z	700 (2) 751 ± 14 (5) ~873 (2)	322 (1) 408 ± 28 (6)	
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	6 Std. bei 735° C
KCl 3C	Natürliches, unreines Sylvinspaltstück	S	605 ± 2 (5)	271 (2)	nicht beobachtbar
		Z	636 ± 15 (5) 674 (1)	319 (2) 357 ± 15 (5) 407 ± 4 (3) 474 (1)	431 ± 4 (3) 462 (2) 498 (1)
			ungetempert	6 Std. bei 600° C	
KBr L1	Krügershall, aus Lösung entstandene Einkristalle	Z	238 ± 4 (8) 260 ± 5 (5) 285 ± 7 (11) 305 (3) 327 (1) 342 (1) 399 ± 4 (4)	235 (2) — 281 (1) — 324 ± 9 (4)	

Wegen der in der vorstehenden Arbeit gefundenen *Verteilung der Zerreißwerte* über einen größeren Spannungsbereich scheint es für den Vergleich erforderlich, die individuelle Lage der Einzelwerte in geeigneter Form zur Darstellung zu bringen. Hierbei wurden die an den Ergebnissen mit ungetemperten Stäbchen erhaltenen *Häufigkeitsmaxima* zugrunde gelegt, überdies noch sämtliche außerhalb davon gelegenen Einzelwerte angeführt und die jeweilige Anzahl der Versuchswerte in Klammern beigefügt. Wegen der geringeren Anzahl der Zerreißwerte von getemperten Stäbchen kommt den unter ihnen vorgenommenen Mittelbildungen keine so selbständige Bedeutung zu wie jenen der ungetemperten Stäbchen. Man

sieht indes, daß eine zwanglose Parallelisierung der Daten ohne weiteres gelingt, wenn auch bezüglich der Häufigkeit der einzelnen Wertegruppen Verschiedenheiten bestehen mögen, deren Realität erst auf Grund sehr umfangreicher statistischer Untersuchungen abschließend beurteilt werden könnte. Wir begnügen uns für das Folgende mit der Feststellung, daß *bei den reinen Kristallen mit unveränderlicher Streckgrenze* (und ebenso bei KCl 1) auch *die Gruppenverteilung der Zerreißwerte nach dem Tempern erhalten bleibt.* Das unreine Kristallmaterial zeigt wie bei Steinsalz zunächst einen Abfall der Zerreißwerte, nach Tempern in der Nähe des Schmelzpunktes hingegen den charakteristischen Wiederanstieg.

§ 3. Einfluß der Orientierung der Seitenflächen auf die Kohäsionsgrenzen. Zur Überprüfung des Orientierungseinflusses der Seitenflächen wurden normale Würfelspaltstäbchen von KCl S 4 benutzt, sowie solche, die durch Abschleifen vier Rhombendodekaederebenen als Seitenflächen erhalten hatten; die Zugrichtung lag demnach in beiden Fällen wie bisher senkrecht zu einer Würfelreißebene. Die abgeschliffenen Flächen waren, wie auch bei den folgenden Versuchen, mit Aceton und Wiener Kalk auf Hochglanz poliert. Zur Beseitigung der Bearbeitungsverfestigung wurden die Stäbchen 6 Stunden hindurch bei 600° C getempert, ohne daß die Politur hierbei eine merkliche Beeinträchtigung erfuhr. Nachdem die Politur in keinem Falle dazu hinreichte, eine Translationsstreifung sichtbar werden zu lassen, wurde die Beobachtung des Plastizitätsbeginns an diesen Stäbchen nach der in der vorstehenden Arbeit benutzten Polarisationsmethode vorgenommen.

Tabelle 2.

Einfluß der Orientierung der Seitenflächen auf Plastizitätsbeginn und Zerreißwerte von KCl-*Schmelzflußkristallen* S 4. *Zug senkrecht zur Würfelreißebene.*

Vorbehandlung:	Ungetempert	Getempert 6 Std. bei 600° C	
Seitenflächen:	(100)	(100)	(110)
Entstehung der ersten durchlaufenden Gleitebene, Spannung in g/mm²	81,6 ± 4,0 (15) (S 4')	—	79,2 ± 0,7 (3)
Zerreißwerte in g/mm²	193,0 ± 8,6 (15)	195 ± 6,5 (4)	193 ± 7 (3)
	222 ± 1,3 (4)	224 (1)	220 (1)
	250 ± 9 (9)	241 ± 5 (3)	~ 248 (2)
	289 ± 15 (3)	—	~ 291 (2)
	—		~ 303 (2)
	—		353 (1)
	385 (1)		385 ± 12 (3)

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, zur Ordnung der Zerreißwerte sind wieder die zahlreicheren Daten von ungetemperten Stäbchen mit angeführt. Man sieht, *daß die Spannung bei Plastizitätsbeginn quantitativ erhalten bleibt und ebenso die Gruppenbildung der Zerreißwerte.* Bei den letzteren scheint die Realisierung der höheren Werte etwas bevorzugt zu sein. Von dieser Möglichkeit abgesehen *ist ein besonderer Orientierungseinfluß der Seitenflächen auf die Kohäsionsgrenzen* demnach *auszuschließen*[1]).

§ 4. Richtungsabhängigkeit der Grenzschubspannung an der Streckgrenze. Die einfache, in der vorangehenden Arbeit benutzte Polarisationsbeobachtung ist zur Feststellung des Translationsbeginns der Rhombendodekaedergleitung für Stäbchen beliebiger Orientierung nicht anwendbar, wie in Verbindung mit dem Schubspannungsgesetz auf Grund einfacher geometrischer Betrachtungen vorauszusehen ist. Es kam daher nur die Beobachtung des Beginns äußerlich sichtbarer Translationsstreifen in Betracht, die jedoch, wie bereits angedeutet, nur auf natürlichen Spaltflächen gelang. Die untersuchten Stäbchen wurden aus plattenförmigen Würfelspaltstücken herausgesägt, so daß ein seitliches Flächenpaar stets von Würfelspaltebenen gebildet war; die anderen Flächen wurden poliert und die Stäbchen hierauf 6 Stunden bei 600° C getempert. Die Stäbchenachse liegt in allen Fällen in einer Würfelebene und bildet daselbst einen bestimmten Winkel mit der Normale zur jeweiligen Würfelreißfläche. Die Versuche konnten infolge Materialmangels nur teilweise an KCl *S* 1 ausgeführt werden und wurden an KCl S 4 vervollständigt; da bei Dodekaederstäbchen (45°) an KCl keine Beobachtung von Translationsstreifen gelang[2]), wurden zur Kontrolle noch Kristalle von KBr S 1 benutzt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und bedeuten eine sehr *scharfe Bestätigung des Schubspannungsgesetzes.* Besonders die Gesamtmittel der Grenzschubspannungen zeigen geringere Fehlergrenzen als bei den meisten Metallkristallen.

Bei KCl S 1 tritt die interessante Besonderheit auf, daß *zwei* Grenzschubspannungen gefunden werden, von denen nach den Polarisations-

[1]) Bei den analogen Versuchsreihen von Sella und Voigt (a. a. O.) ergab sich demgegenüber ohne Beseitigung der Bearbeitungsverfestigung an Steinsalz ein Unterschied der mittleren Zerreißfestigkeiten um 60%. Die Differenz der *Mittelwerte* beträgt im vorliegenden Falle (zwischen den Daten der ersten und der dritten Kolonne der Tabelle 2) 24%.

[2]) Ein Grund hierfür ist nicht ohne weiteres ersichtlich, nachdem Dodekaederstäbchen aus natürlichem, ungetempertem wie getempertem NaCl die Translationsstreifung ergeben hatten. Vgl. G. F. Sperling, a. a. O.

beobachtungen der vorangehenden Arbeit die niedrigere dem optischen „Fließbeginn", die höhere der optisch festgestellten Stufe des „stärkeren Fließens" entspricht[1]). Die Richtungsunabhängigkeit der Grenzschubspannung dürfte danach für beide Verformungsstufen feststehen.

Tabelle 3.

Richtungsabhängigkeit der Grenzschubspannung an der Streckgrenze von Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristallen. Die Stäbchen wurden sechs Stunden bei 600° C getempert, die Stäbchenachsen liegen in einer Würfelebene.

Kristall Nr.	Winkel zwischen Zugrichtung und Würfelnormale	Grenzschubspannungen in g/mm²		Mittlere Grenzschubspannung in g/mm²
KCl *S* 1	0°	48,4 ± 1,3 (4)	56 ± 2,9 (7)	48,1 ± 2,4 (8)
	15	—	57 ± 2,6 (5)	56,7 ± 2,3 (11)
	30	48 ± 3,4 (4)		
KCl *S* 4	0°	46,4 ± 1,3 (6)		46,4 ± 1,4 (12)
	40	46,3 ± 1,7 (6)		
KBr *S* 1	0°	82 ± 2 (11)		81,1 ± 2,3 (15)
	45	78 ± 2 (4)		

§ 5. Richtungsabhängigkeit der Zerreißspannungen. Die Zerreißwerte wurden an den gleichen Versuchsstäbchen ermittelt wie die vorstehend besprochenen Grenzschubspannungen an der Streckgrenze, jedoch in größerer

Tabelle 4.

Richtungsabhängigkeit der Grenznormalspannungen (in g/mm²) senkrecht zur Würfelreißebene von Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristallen.

Kristalle KCl S 1.

Ungetempert	6 Std. bei 600 °C getempert				
Zugrichtung in einer Würfelebene, Winkel zwischen Zugrichtung und Normale zur Würfelreißebene					Zugrichtung [111]
0°	0°	15°	30°	45°	
167 ± 1 (3)	—	170 (2)	172 ± 1,6 (4)	167 (1)	162 (1)
177,5 (2)	177,5 (1)	—	—	180 (2)	—
195,5 ± 11 (19)	199 ± 6 (3)	203 ± 6 (4)	204 ± 10 (8)	204 ± 9,8 (6)	—
241 ± 9 (21)	238 ± 17 (3)	224,5 (1)	235 ± 2,4 (3)	—	—
273 ± 10 (8)	274 (2)	—	~269 (2)	—	—
294 (2)	297 ± 6 (6)	296 (1)	—	286 ± 11 (3)	—
321 ± 9 (4)	334 (2)	—	348 (1)	303 (1)	—
386 (2)	370 ± 7 (3)	—	—	—	—
460 (1)	—	—	416 (1)	—	[93 (1)]
513 (1)	—	—	—	—	[125 ± 12,5 (3)]

[1]) Vgl. daselbst insbesondere Tabelle 2, sowie § 6.

Kristalle KCl S 4.

Ungetempert	6 Std. bei 600 °C getempert		
Zugrichtung in einer Würfelebene, Winkel zwischen Zugrichtung und Normale zur Würfelreißebene			Zugrichtung [111]
0°	0°	40°	
155 (1)	—	162,5 (1)	154 (2)
171,5 (1)	—	—	171,6 (1)
193,0 ± 8,6 (15)	195 ± 6,5 (4)	—	189,6 (1)
212,5 ± 1,4 (5)	—	—	212 (1)
222 ± 1,3 (4)	224 (1)	227 (2)	—
250 ± 9 (9)	241 ± 5 (3)	254 ± 6 (4)	—
289 ± 15 (4)	—	280 (2)	—
—	—	319 (1)	—
385 (1)	—	~381 (2)	[102 (2)]
—	—	422 (1)	[134 ± 6 (5)]

Kristalle KBr S 1.

Ungetempert	6 Std. bei 600 °C getempert		
Zugrichtungen			
[100]	[100]	[110]	[111]
—	—	148,5 (1)	160 (2)
176,5 (1)	—	186 (2)	—
193 (1)	—	199 ± 1 (3)	—
212 ± 2,4 (8)	216 (1)	—	—
224,5 ± 2,8 (7)	—	220 ± 1 (3)	—
235 ± 1 (4)	235 (2)	234 (1)	—
245 ± 2,8 (17)	—	—	—
255 ± 2,8 (21)	251 ± 3 (3)	—	—
262 (2)	262 (1)	—	—
275 ± 4,0 (20)	273 ± 4 (6)	—	—
287 (2)	287 ± 2 (5)	290 (2)	—
295 ± 4,1 (7)	300 ± 2 (4)	—	—
320 ± 5,2 (12)	323 (1)	332,5 (1)	[~ 91 (2)]
341 ± 5,2 (10)	352 (1)	—	[119 ± 3 (3)]
392 ± 10 (4)	—	—	[137 ± 4 (5)]

Anzahl und mit Einbeziehung von senkrecht zu einer Oktaederebene geschnittenen Stäbchen („Oktaederstäbchen"). Die erhaltenen Daten für die Grenznormalspannungen senkrecht zu den Würfelreißebenen sind in der Tabelle 4 mitgeteilt; zur Ordnung der Einzelwerte sind wiederum die zahlreicheren Ergebnisse an ungetemperten Würfelspaltstäbchen mit angeführt. Unabhängig von der Stäbchenorientierung treten immer wieder fast genau die gleichen Normalspannungswerte auf[1]).

[1]) Ob eine ähnliche Gruppenbildung bei den Tieftemperatur-Normalspannungswerten der von Fahrenhorst und Schmid (a. a. O.) untersuchten Zn-Kristalle vorliegt, entzieht sich der Beurteilung, da dort auf die Kennzeichnung der zur gleichen Ausgangszugrichtung gehörigen Versuchswerte

Für die in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen besteht ersichtlich eine *gute Übereinstimmung unter den Gruppenverteilungen der Grenznormalspannungswerte*, bei den verhältnismäßig zahlreichen Versuchen an KCl S 1 zeigen auch die Häufigkeitsverteilungen große Ähnlichkeit. In beiderlei Hinsicht kann demnach von einer *Bestätigung des Normalspannungsgesetzes* gesprochen werden.

Eine Sonderstellung dagegen nehmen die *Oktaederstäbchen* ein. Beim KCl S 4 treten zwar die niedrigeren Gruppenwerte der übrigen Stäbchen auch bei den Oktaederstäbchen auf, die meisten Versuchswerte liegen jedoch erheblich tiefer, so daß sicherlich eine reelle Verschiedenheit vorliegt. Sie könnte mit der geringeren Vollkommenheit der Stäbchenoberflächen, insbesondere ihrer Kanten, zusammenhängen. Wie durch Vergleich mit Tabelle 1 ersehen werden kann, stimmen die niedrigsten Normalspannungswerte der Oktaederstäbchen indes sehr nahe überein mit den Streckgrenzen bzw. dem optischen Fließbeginn der Würfelspaltstäbchen. Es sind dies gemäß dem Schubspannungsgesetz (Tabelle 3), wie man leicht nachrechnet, auch für beliebige in einer Würfelebene gelegene Zugrichtungen die bei deutlichem Plastizitätsbeginn durch Rhombendodekaedergleitung vorhandenen Normalspannungen der (latenten) Würfelreißebenen. Aus dem Schubspannungsgesetz folgt andererseits bekanntlich, daß die Rhombendodekaedergleitung bei Oktaederstäbchen nicht zustande kommen kann[1]). In Übereinstimmung mit der Auffassung des Normalspannungsgesetzes als *Verfestigungs*gesetz kann das anomale Verhalten der Oktaederstäbchen demnach auf den Umstand zurückgeführt werden, daß Verfestigung durch stärkere plastische Verformung hier entweder überhaupt unterbleiben muß oder nur irgendwie behindert möglich ist. Werden Verformung und Verfestigung auf künstlichem Wege gefördert, wie bei belastet abgelösten Steinsalzstäbchen[2]), dann zeigen sich die Erwartungen des Normalspannungsgesetzes entsprechend auch bei Oktaederstäbchen weitgehend erfüllt.

§ 6. Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Unabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen reinster Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristalle von der Wärmevergangenheit ermöglicht eine Beseitigung der bei der Herstellung gesägter und polierter Versuchsstäbchen unvermeidlichen Bearbeitungsverfestigung. Dies wird zunächst dazu benutzt, für Zug

---

kein Gewicht gelegt ist; diese sind vielmehr nach den zugehörigen (hier nicht bestimmten) Abgleitungen geordnet, was im Falle nicht ausreichender Versuchsanzahl zu einer Verwischung der Gesetzmäßigkeiten geführt haben könnte.

[1]) E. Schmid, u. O. Vaupel, a. a. O.

[2]) G. F. Sperling, a. a. O.

senkrecht zur Würfelebene die *Einflußlosigkeit von Seitenflächen verschiedener Orientierung auf die Kohäsionsgrenzen* festzustellen.

Ferner ist es daraufhin zum ersten Male möglich gewesen, das Schubspannungsgesetz für den Plastizitätsbeginn und das Normalspannungsgesetz für den Reißvorgang *an den gleichen Kristallstäbchen* zu überprüfen. *Das Schubspannungsgesetz ist für alle in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen an* KCl- *und* KBr-*Schmelzflußkristallen exakt erfüllt*, womit für die Grenzschubspannung der Dodekaedergleitebenen unmittelbar der Charakter einer Kristallkonstante erwiesen ist. Unter den gleichen Voraussetzungen gilt auch das *Normalspannungsgesetz* in dem Sinne, daß *die Gruppenbildung der Normalspannungseinzelwerte sich von der Zugrichtung als unabhängig erweist*; für die Häufigkeitsverteilung der Einzelwerte über die verschiedenen Gruppen ist eine Übereinstimmung möglich, aber nicht ausreichend sichergestellt.

Wegen der dem Reißen vorangehenden plastischen Verformung ist das *Normalspannungsgesetz hier als ein Orientierungsgesetz der Maximalverfestigungen* aufzufassen, wie ja auch die Gruppenbildung der Zerreißwerte als Eigenschaft des Verformungs- und Verfestigungsmechanismus zu gelten hat[1]). Eine einfache Rechnung zeigt, daß die Schubspannung längs der wirksamen Schar von Rhombendodekaedergleitebenen für alle in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen jederzeit mit der halben Normalspannung in bezug auf jene Würfelebene übereinstimmt, der unter den gegebenen Verhältnissen die größte Normalspannung zukommt. Aus der Richtungsunabhängigkeit der Grenznormalspannungen der Würfelreißebenen folgt daraufhin auch die *Richtungsunabhängigkeit der Schubspannungskomponente in der Gleitrichtung der wirksamen Gleitebenen im Augenblick des Zerreißens*, d. h. der Rhombendodekaederebenen maximaler Schubverfestigung. Für die einzelnen Häufigkeitsgruppen der Normalspannungswerte ist bei den in einer Würfelebene gelegenen Zugrichtungen die maximale Schubverfestigung demnach richtungsunabhängig. Besitzen derartige Kristallstäbchen einheitliche Verfestigungskurven, dann haben diese einen gemeinsamen richtungsunabhängigen Endpunkt. Für jede außerhalb einer Würfelebene gelegene Zugrichtung dagegen besitzt das Verhältnis von Grenznormalspannung und maximaler Schubverfestigung im allgemeinen einen anderen Wert, so daß das Normalspannungsgesetz keineswegs mit einem „Schubspannungsgesetz des Zerreißvorganges" gleichbedeutend ist.

---

[1]) H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932.

Die wahrscheinliche Allgemeingültigkeit des Normalspannungsgesetzes kann indes durch die vorliegenden Versuchsergebnisse an *Oktaederstäbchen* nicht belegt werden. Ihre teilweise viel niedrigeren Grenznormalspannungen können mit der erheblichen Behinderung ausreichender Verformung und Verfestigung in Zusammenhang gebracht werden, die dadurch bedingt ist, daß normale Dodekaedergleitung nach dem Schubspannungsgesetz bei Oktaederstäbchen nicht möglich ist.

Herrn Prof. A. Smekal möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde Förderung meinen herzlichen Dank aussprechen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir für Unterstützung der Arbeit durch Mittel und Leihgabe von Apparaten.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, April 1932.

Über den Begriff der relativen Feuchtigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen.

Von **H. Ebert** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. April 1932.)

Es wird untersucht, welchen Einfluß die Abweichungen vom idealen Gaszustand des Wasserdampfes auf die Definition der relativen Feuchtigkeit durch die Partialdrucke haben. Ferner wird gezeigt, daß bei höheren Temperaturen die üblichen Definitionen begriffliche Schwierigkeiten haben und besser durch andere zu ersetzen sind.

Bei vielen physikalischen, technischen und meteorologischen Untersuchungen ist eine Angabe über den in einem gasgefüllten Raume vorhandenen Wasserdampf erwünscht. Man gibt dann an, wieviel Wasser in 1 cm^3 (z. B. gerechnet in Milligramm) vorhanden ist. Diese Größe wird allgemein „absolute Feuchtigkeit" (f) genannt. Die Darstellung vieler Beobachtungen wird sehr häufig einfacher, wenn man nicht die „absolute Feuchtigkeit" als unabhängige Variable wählt, sondern das Verhältnis der bei einer Temperatur t wirklich herrschenden absoluten Feuchtigkeit zu der, die bei der betreffenden Temperatur die Sättigungsmenge darstellt.

$$\varphi = \frac{f}{f_0} \tag{1}$$

die „absolute Feuchtigkeit". f ist proportional der Dichte γ. Man kann daher auch für φ setzen:

$$\frac{\gamma_d}{\gamma_{d_0}}. \tag{1a}$$

Setzt man die Gültigkeit des Daltonschen und des Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes voraus, so ist, $\gamma = 1/v = p/R \cdot T$ eingesetzt,

$$\varphi = \frac{p_d}{p_{d_0}}. \tag{1b}$$

Das sind also die nach dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz sich ergebenden Partialdrucke des Wasserdampfes. Es ergibt sich nun die Frage, inwieweit beim praktischen Gebrauch dieser Formeln Abweichungen vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz eine Rolle spielen.

Zur Beantwortung dieser Frage sind zunächst einmal die zum Teil wirklich beobachteten, zum Teil aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung erhaltenen spezifischen Sättigungsvolumina des Wasserdampfes

denen gegenübergestellt, die sich aus dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz ergeben[1]).

Tabelle 1.

t °C	v_{d_0} beob. cm³/g	v_{d_0} ber. cm³/g	$\frac{v \text{ beob.}}{v \text{ ber.}}$
0	206 400	206 490	0,9996
10	106 346	106 431	0,9992
20	57 788	57 869	0,9986
30	32 907	32 973	0,9980
40	19 540	19 593	0,9973
50	12 050	12 091	0,9966
60	7 686	7 720	0,9956
70	5 050	5 083	0,9935
80	3 410	3 442	0,9907
90	2 361	2 391	0,9875
100	1 673	1 699	0,9847
110	1 209	1 234	0,9797
120	890,7	913,8	0,9747
130	667,3	688,7	0,9690
140	507,7	527,7	0,9621
150	392,1	410,2	0,9559
200	127,3	140,4	0,9067
250	50,1	60,7	0,8254
300	21,8	30,8	0,7078
350	8,8	17,4	0,5115

Die Werte v_{d_0} der dritten Spalte sind errechnet aus den beobachteten Sättigungsdrucken mit den Werten R, der Gaskonstanten, $= 8{,}313 \cdot 10^7$ erg, M, dem Molekulargewicht des Wassers, $= 18{,}016$, und dem Umrechnungsfaktor $1{,}33322 \cdot 10^3$ für den Umstand, daß der Druck in Millimeter Hg-Säule gemessen wird. Dann wird

$$v_d = 3{,}4609 \cdot 10^3 \cdot \frac{T}{p}, \tag{2}$$

wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Man erkennt, daß die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten gerade in den Temperaturen, die bisher am meisten gebraucht wurden, also zwischen 0 und 50° C, am besten ist. Die Abweichungen erreichen aber bei einer Temperatur von 350° C einen Wert von 50%.

Diese Abweichungen müssen auch in ihrem Einfluß auf die sogenannten psychrometrischen Formeln untersucht werden. Eine für alle Temperaturen und beliebigen Drucke — soweit sie in bezug auf das angefeuchtete Thermo-

[1]) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der PTR. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919), unter Berücksichtigung der Rahmentafeln für Wasserdampf. ZS. d. Ver. d. Ing. **75**, 187, 1931; H. Speyerer u. C. Sauer, Techn. Mech. u. Therm. **1**, 241, 1930.

meter unterhalb der kritischen Größe bleiben — gültige Gleichung für das Assmannsche Aspirationspsychrometer ist in einer früheren Arbeit abgeleitet[1]). Sie ist allerdings für den praktischen Gebrauch sehr umständlich, wird aber durch die Einführung der Partialdrucke gemäß der beiden oben erwähnten Gesetze erheblich vereinfacht. Beobachtet man nun mit dem Assmannschen Aspirationspsychrometer, so ergeben sich Abweichungen zwischen den nach dieser vereinfachten Formel berechneten relativen Feuchtigkeiten und den mittels einer Absorptionsmethode bestimmten. Ohne die möglichen Störungsfaktoren einzeln zu erörtern und in Ansatz zu bringen, wie das kürzlich von Robitzsch[2]) durchgeführt wurde, kann für den Gebrauch der Psychrometerformel eine Gütezahl (G) eingeführt werden. Diese ist festgelegt durch den Quotienten der tatsächlich sich einstellenden psychrometrischen Differenz $(t-t_f)_{\text{beob.}}$ zu der theoretischen $(t-t_f)_{\text{theor.}}$

$$(t-t_f)_{\text{beob.}} = G\,(t-t_f)_{\text{theor.}}\,. \tag{3}$$

Die Gütezahl umfaßt dann neben den etwa durch die Verwendung des Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes bedingten Fehlern auch die, welche in der Art des Befeuchtens, der Ventilation und des Strahlungsschutzes ihre Ursachen haben.

Zur Abschätzung der Fehler aus dem Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz setzen wir die Zustandsgleichung des Wasserdampfes wie folgt an:

$$v = \frac{RT}{p} - \alpha = \frac{RT}{p}\cdot\left(1 - \frac{p\cdot\alpha}{R\cdot T}\right) = \frac{RT}{p}\,(1-\alpha'), \tag{4}$$

dann wird aus (1a), (1b):

$$\frac{\gamma_d}{\gamma_{d_0}} = \frac{p\,(1-\alpha_0')}{p_0\,(1-\alpha')} = \frac{p_d}{p_{d_0}}\,(1-(\alpha_0'-\alpha')) = \frac{p_d}{p_{d_0}}\,(1-u).$$

Mit einer Annäherung, die für die Betrachtung der psychrometrischen Differenz ausreicht, kann man ansetzen für den gesättigten Dampf:

$$\alpha_0 = q\cdot\frac{T^2}{\sqrt[3]{p}}\,. \tag{4a}$$

Weiter ist für den überhitzten Wasserdampf (also bei konstanter Temperatur betrachtet):

$$\alpha' = \alpha_0'\left(1 - e^{-a\frac{p_d}{p_{d_0}-p_d}}\right), \tag{4b}$$

wobei $a \sim {}^1/_2$ ist.

[1]) H. Ebert u. A. Pfeiffer, ZS. f. Phys. **46**, 422, 1928, Nr. 5/6.
[2]) M. Robitzsch, ZS. f. Instrkde. **52**, 80, 1932, Nr. 2.

Nunmehr wird die in (1b) stehende Größe p aus psychrometrischen Beobachtungen errechnet. Dazu dient die bereits oben erwähnte vereinfachte Psychrometerformel, die ihre einfachste Gestalt in der Form gefunden hat, wie sie Sprung aufstellte:

$$p_d = p_{f_0} - 0{,}00066 \cdot P \cdot (t - t_f). \tag{5}$$

P ist der Totaldruck. Für $P \sim 760$ mm-Hg-Säule lautet Gleichung (5):

$$p_d = p_{f_0} - \tfrac{1}{2}(t - t_f), \tag{5a}$$

wobei p in Millimeter Hg gerechnet werden muß.

Die Einführung der Gütezahl in diese Gleichung gestaltet sich etwas schwieriger, da sich bei Änderung der psychrometrischen Differenz gerade das t_f ändert und somit zwangsläufig auch die Größe p_{f_0}.

Setzt man z. B. die Temperatur des trockenen Thermometers $t = 40$, $t - t_f = 20{,}3^0$ C, so berechnet sich nach der Sprungschen Formel die relative Feuchtigkeit zu 12,8%. Beim Versuch aber ergibt sich bei der gleichen relativen Feuchtigkeit eine psychrometrische Differenz von $20{,}0^0$. Das ergibt also eine Gütezahl von 0,986. Nehmen wir dieses Beispiel noch einmal unter Berücksichtigung der Abweichung vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz, so ergibt sich bei $t = 40$, $t_f = 20{,}0^0$ C und $u = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ für die relative Feuchtigkeit der Wert von 13,57%, während er bei Annahme des Gesetzes der idealen Gase 13,6% sein würde; nach einer Gewichtsmethode bestimmt dagegen ist bei der gleichen psychrometrischen Differenz der Wert 12,6%. Es zeigt sich also, daß bei dieser Temperatur der Einfluß der Abweichung vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz noch nicht die Differenz aufklärt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei höheren Temperaturen, solange der Totaldruck einen Wert von 1 Atm. nicht übersteigt. Die auftretende Gütezahl wird also fast ausschließlich durch die anderen erwähnten Faktoren beeinflußt.

Für die Berechnung von Feuchtigkeitsdiagrammen bei Dampfluftgemischen[1]) ist es wichtig, den Verlauf der Kurven zu kennen, die die Abweichung vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz darstellen, denn erst nach Kenntnis dieser Abweichungen ist das Aufstellen von Diagrammen unter Benutzung des genannten Gesetzes berechtigt.

Die Fig. 1 bis 3 geben ein anschauliches graphisches Bild der hier vorliegenden Verhältnisse. So zeigt die Fig. 1 die Größe α_{d_0} (also für Sättigung, s. Tabelle 1) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die eingezeichnete Kurve ist die graphische Darstellung der Gleichung (4a). Fig. 2a stellt

[1]) S. Kamei, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **35**, 518, 1932, Nr. 2.

den Quotienten $v_{d_{\text{beob.}}}/v_{d_{\text{ber.}}}$ (berechnet nach dem Gesetz der idealen Gase) ebenfalls in Abhängigkeit von der Temperatur dar, wobei die Kurve 1

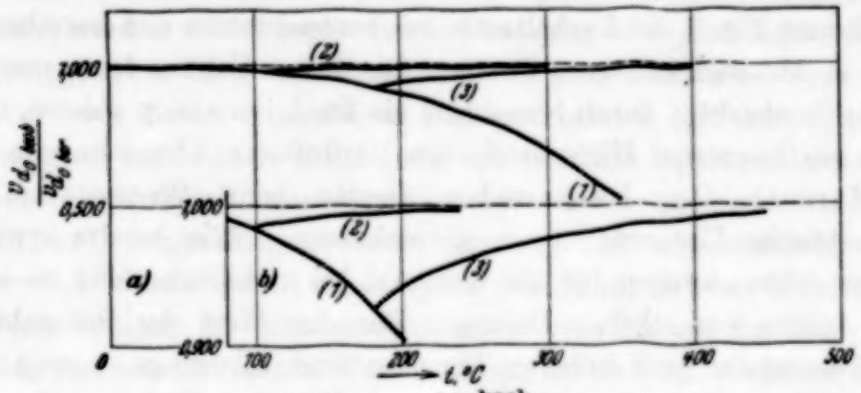


Fig. 1. $\frac{v_{d_0\,\text{beob.}}}{v_{d_0\,\text{ber.}}} = f(t)$.

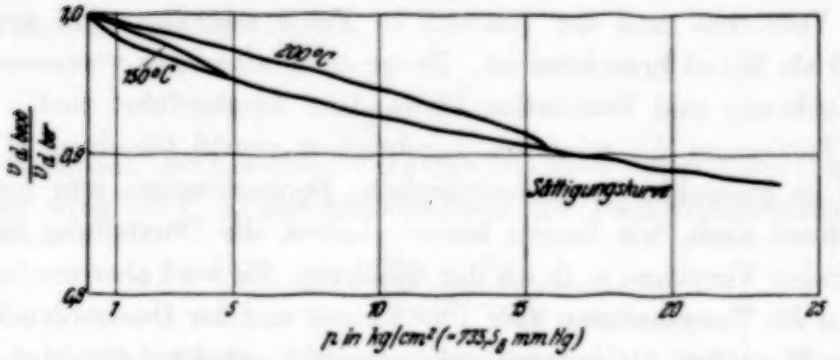


Fig. 2. $\frac{v_{d\,\text{beob.}}}{v_{d\,\text{ber.}}} = f(p)$.

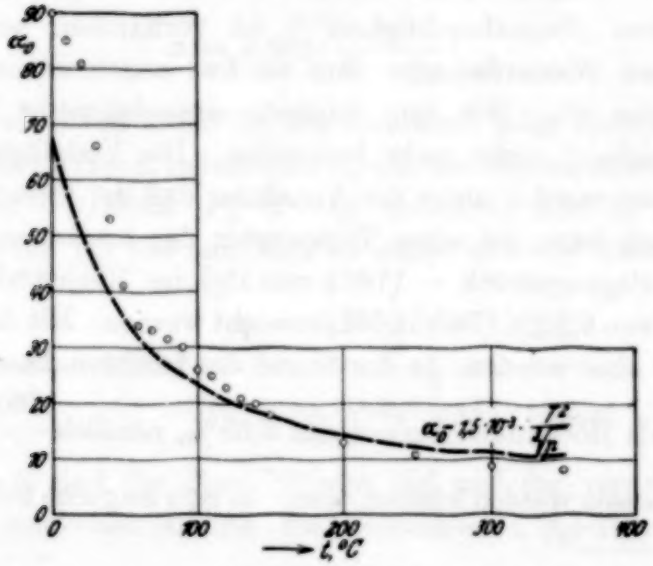


Fig. 3. $\alpha_0 = f(t)$.

für den Sättigungszustand gilt; die Kurven 2 und 3 gelten für überhitzten Wasserdampf, und zwar bei der Temperatur 99,1° (bzw. 183,3° C); Fig. 2b ist eine vergrößerte Darstellung innerhalb der Temperatur 80 bis 200° C. Endlich bringt Fig. 3 die Verhältnisse bei beobachtetem und berechnetem Volumen in Abhängigkeit vom Druck. Aus diesen Kurven kann man das Verhältnis (beobachtet durch berechnet) als Funktion von p ablesen. Man erhält so ein bequemes Hilfsmittel, den Einfluß der Abweichungen vom Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz beim Wasserdampf für psychrometrische Untersuchungen abzuschätzen. Wie bereits erwähnt, geben diese Abweichungen für die Gütezahl bei verhältnismäßig niedrigen Drucken keinen wesentlichen Beitrag. Für den Wert der Gütezahl bei höherer Temperatur und höheren Drucken sind allerdings, soweit noch nicht geschehen, besondere Versuche unerläßlich. Solange aber der Totaldruck den Wert von 1 Atm. nicht übersteigt, kann man aus den früheren Versuchen und der Kurve 2 in Fig. 2 schließen, daß der Wert von 0,950 als Mittel brauchbar ist. Es ist dabei allerdings vorauszusetzen, daß Befeuchtung und Ventilation einwandfrei durchgeführt sind.

Die Festlegung der relativen Feuchtigkeit gemäß Gleichung (1), (1a) und (1b) ist besonders für meteorologische Beobachtungen sehr geeignet; sie erleichtert auch, wie bereits hervorgehoben, die Darstellung mancher physikalischer Vorgänge, z. B. die der Quellung. Sie wird aber unübersichtlich, wenn die Temperaturen über 100° steigen und der Gesamtdruck nicht mehr den Wert des Sättigungsdruckes erreicht, sondern darunter bleibt. Dann wird auch die Sättigungsgrenzlinie nicht mehr erreicht; über einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt hinaus kann die Luft nicht mehr befeuchtet werden. Diese „Grenzfeuchtigkeit"[1]) ist vorhanden, wenn der Druck des überhitzten Wasserdampfes dem als fest angenommenen Totaldruck gleich geworden ist. Mit dem Aspirationspsychrometer läßt sich diese „Grenzfeuchtigkeit" nicht mehr feststellen. Die Verhältnisse mögen mit Zahlen erläutert werden unter der Annahme, daß der Gesamtdruck 1 Atm. betrage. Dann kann bei einer Temperatur des trockenen Thermometers von 200° (Sättigungsdruck = 11661 mm Hg) im Höchstfalle eine relative Feuchtigkeit von 6,52% (760/11661) erreicht werden. Mit dem Aspirationspsychrometer aber würden, da der Stand des feuchten Thermometers Ausschlag gibt, als Höchstfeuchtigkeit nur 6,09%, nämlich $\frac{760 - 0{,}5 \cdot (t - t_f)}{11661} = \frac{710{,}0}{11661}$, gemessen werden können, wenn die Sprungsche Formel genommen

[1]) H. Ebert, ZS. f. Phys. **39**, 696, 1926.

wird; bei Berücksichtigung der Gütezahl würde der Wert 4,91 % folgen. Diese Umrechnungen bedingen zum Teil begriffliche Schwierigkeiten. Es ist daher bereits erwogen, ob nicht relativ zur jeweiligen Grenzfeuchtigkeit gerechnet werden sollte; gegen diesen Vorschlag aber sind starke Bedenken vorzubringen; vor allem entsteht dadurch die große Gefahr der Verwechslung.

Will man diesen scheinbaren Diskontinuitäten aus dem Wege gehen, so muß man eine andere Festlegung nehmen, die im wesentlichen auf die absolute Feuchtigkeit zurückgreift und unter anderem bereits von R. Mollier[1]) vorgeschlagen wurde. Es empfiehlt sich nämlich, wie auch in der oben kurz zitierten allgemeinen Gleichung (Ebert-Pfeiffer) zum Ausdruck kommt, das Massenverhältnis x vom Dampf zur Luft, also die in Kilogramm ausgedrückte Wassermenge, die in 1 kg trockener Luft vorhanden ist, als Maß für die Feuchtigkeit in einem Gase anzusetzen. Diese Größe wird rechnerisch dargestellt durch das Verhältnis der Dichte des Wasserdampfes und der Luft

$$\frac{\gamma_d}{\gamma_l} = x, \tag{6a}$$

oder, wenn das Boyle-Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz als gültig erachtet, wird — P sei der Gesamtdruck des Dampfluftgemisches —

$$x = \frac{M_d}{M_l} \cdot \frac{p_d}{P - p_d} \cdot \tag{6}$$

M_d und M_l sind die Molekulargewichte der beiden Stoffe. Für Wasserdampf und Luft ist das Verhältnis $M_w/M_l = 0{,}622$, so daß aus (6) die speziellere Gleichung wird:

$$x = 0{,}622 \cdot \frac{p_d}{P - p_d} \cdot \tag{6b}$$

(6b) kann ohne viel Mühe für den Gebrauch beim Aspirationspsychrometer hergerichtet werden, indem man p_d aus der allgemeinen Sprungschen Formel $p_d = p_f - 0{,}00066 \cdot P_0 \cdot (t - t_f)$ berechnet und in (6b) einsetzt. Ist P etwa 1 Atm. (= 760 mm Hg), so ergibt sich die Gleichung

$$x = 0{,}622 \cdot \frac{p'_{d_0} - 0{,}5 \cdot \frac{1}{G}(t - t_f)_{\text{beob.}}}{760 - p'_{d_0} + 0{,}5\frac{1}{G}(t - t_f)_{\text{beob.}}} \cdot \tag{7}$$

In der Tabelle 2 sind für $P = 760$ mm Hg und für verschiedene Temperaturen des trockenen (t) und des befeuchteten (t_f)-Thermometers die

[1]) R. Mollier, ZS. d. Ver. d. Ing. **73**, 1009, 1929.

Tabelle 2.

t °C	$(t-t_f)_{\text{beob.}}$	φ %	x	θ
20	0	100	0,014 690	
	2,886	75,12	0,010 970	
	6,170	49,80	0,007 230	0,995
	9,652	25,92	0,003 742	
	13,930	0,074	0,000 0106	
40	0	100	0,048 833	
	9,850	48,49	0,022 756	0,985
	19,70	13,62	0,006 229	
	24,626	0,52	0,000 236	
60	0	100	0,152 164	
	19,10	30,34	0,039 440	0,955
	28,650	11,26	0,014 081	
90	0	100	1,396 10	
	19,00	42,55	0,259 447	0,950
	38,00	13,79	0,065 603	
	57,00	0,347	0,001 497	
120	28,50	34,30	1,274 646	
	57,00	8,02	0,115 910	0,950
	76,00	1,029	0,012 800	
150	47,5	20,58	18,286 800	
	66,5	8,965	0,452 608	0,950
	85,5	2,923	0,099 0274	
200	95,0	6,089	8,832 400	
	123,50	1,447	0,177 459	0,950
	142,50	0,1502	0,014 669	
250	142,5	2,297	5,680 931	
	171,0	0,4818	0,145 029	0,950
	185,25	0,068 87	0,017 277	
300	190	1,0240	4,105 200	
	209	0,3803	0,296 081	0,950
	228	0,045 59	0,025 0119	
350	237,5	0,5119	3,159 760	
	256,5	0,1774	0,253 569	0,950
	275,5	0,003 531	0,003 605	

aus (7) berechneten x niedergeschrieben. Zum besseren Vergleich sind die relative Feuchtigkeit und der verwendete Wert der Gütezahl mitaufgenommen (Tabelle 2).

Die Art der Darstellung mit Gleichung (7) hat gegenüber der nach (1) den Nachteil, daß sie, insbesondere bei tiefen Temperaturen, nicht ganz so bequem und bisher nicht geläufig genug ist. Während die nach Prozenten rechnende Darstellung jeweils von 0 bis 100% geht, nimmt die andere Darstellung zunächst scheinbar unübersichtliche Werte ganz anderer Größenordnung an. Dennoch hat der Gebrauch der Gleichung (7) wesent-

liche Vorteile, wenn es gilt, Größen wie den Wärmeinhalt und anderes darzustellen. Bei hohen Temperaturen und beliebigen Totaldrucken, auch wenn diese den Sättigungsdruck nicht erreichen, hat Gleichung (7) wesentliche Vorzüge. Sie nimmt Werte zwischen 0 und ∞ an, und gerade dieser letzte Umstand zeigt sehr anschaulich, daß beim Erreichen des Totaldruckes durch den Wasserdampfdruck eine Grenzbedingung vorliegt, die nicht überschritten werden kann. Dann nimmt x gerade den Wert ∞ an. Es ist daher zu empfehlen, daß wenigstens bei höheren Temperaturen die Darstellung nach Gleichung (7) bevorzugt wird. Wenn die kritischen Größen beim befeuchteten Thermometer überschritten werden, also das Psychrometerverfahren nicht mehr in der üblichen Form anwendbar ist, würde Gleichung (6) noch weiter ihre Gültigkeit behalten, so daß ihre Verwendung bereits vor dem Erreichen der kritischen Größe beim befeuchteten Thermometer eine Gewähr für eine kontinuierliche Darstellung der Dinge beim Übergang in den ganz hohen Temperaturbereich bieten würde.

Es mag zum Schluß darauf hingewiesen werden[1]), daß der Quotient der in 1 kg trockener Luft vorhandenen Wasserdampfmengen zu der der Sättigung „prozentische Feuchtigkeit" genannt wurde. Aber auch dieser Begriff stößt auf ähnliche Schwierigkeiten wie der der relativen Feuchtigkeit.

[1]) S. Kamei, l. c.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung.)

Über die δ-Strahlen und die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für langsame Elektronen.

Von **Tikvah Alper**, z. Zt. Berlin-Dahlem.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Februar 1932.)

Es wird durch geeignete Wilsonaufnahmen von 20- bis 50facher Vergrößerung der α-Strahlenbahnen ermöglicht, die Zahl und Länge der δ-Bahnen an verschiedenen Stellen der α-Reichweite zu bestimmen, und gesetzmäßige Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Reichweite von Elektronen im Gebiet von 200 bis 4500 Volt abzuleiten.

Einleitung.

Beim Ionisierungsprozeß des α-Teilchens während seines Durchgangs durch Materie wird immer eine Anzahl von Elektronen genügend Energie erhalten, um ihrerseits sekundäre Ionen erzeugen zu können. Solche Elektronenstrahlen wurden zuerst von J. J. Thomson[1]) beobachtet und als δ-Strahlen bezeichnet. H. A. Bumstead[2]), C. T. R. Wilson[3]) und D. Bose[4]) haben gezeigt, daß unter günstigen Versuchsbedingungen die δ-Strahlbahnen in der Nebelkammer sichtbar gemacht werden können.

Nach der Rutherfordschen Theorie muß ein ursprünglich ruhendes Elektron unter dem Einfluß eines vorbeifliegenden α-Teilchens eine Hyperbelbahn beschreiben und kann hierbei wegen seiner verschwindend kleinen Masse maximal die doppelte Geschwindigkeit des α-Teilchens übertragen erhalten. Außerdem muß die überwiegende Zahl der δ-Strahlen nahezu rechtwinklig gegen die α-Strahlbahn herausgeworfen werden und sehr kleine Energien besitzen.

Chadwick und Emeléus[5]) sowie Auger[6]) haben die Zahl und Maximalreichweite der δ-Strahlen, die von α-Strahlen des ThC′ und des Po am Anfang ihrer Reichweite erzeugt werden, untersucht und in guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Jenseits von 2,4 cm α-Strahlreichweite konnten keine δ-Strahlen mehr beobachtet werden.

---

[1]) J. J. Thompson, Proc. Camb. Phil. Soc. **13**, 49, 1904.
[2]) H. A. Bumstead, Phys. Rev. **8**, 75, 1916.
[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Camb. Phil. Soc. **21**, 405, 1922.
[4]) D. Bose, ZS. f. Phys. **12**, 204, 1922.
[5]) J. Chadwick u. K. G. Emeléus, Phil. Mag. **1**, 1, 1926.
[6]) P. Auger, Journ. de phys. et le Radium **7**, 65, 1926.

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die Änderung der Zahl und Energie der δ-Strahlen mit der Geschwindigkeit der α-Teilchen genauer zu studieren. Zu diesem Zwecke sollten an *verschiedenen* Stellen der α-Strahlbahn innerhalb möglichst kleiner Längenintervalle die Zahl und die Länge der δ-Bahnen ausgemessen werden, was bisher noch nicht durchgeführt werden konnte. Es war dazu nötig, eine sehr starke Vergrößerung sowohl der α-, als auch der δ-Strahlbahnen in der Wilsonkammer zu erzielen. Durch Anwendung sehr kleiner Drucke konnte in Luft eine mehr als 20fache, in Helium eine 50fache Vergrößerung erhalten werden.

Will man die Energie des δ-Strahles aus seiner Bahnlänge feststellen, so muß man die Beziehung zwischen Elektronengeschwindigkeit und Reichweite kennen. Die bisherigen genaueren Messungen von Elektronenreichweiten sind meistens in Gebieten gemacht worden, wo die Elektronengeschwindigkeiten sehr groß sind gegenüber den Geschwindigkeiten, mit denen wir es hier zu tun haben, und es ist kaum anzunehmen, daß eine Extrapolation bis zu diesen kleinen Geschwindigkeiten gerechtfertigt wäre. Es wurde daher die Abhängigkeit der δ-Strahlenreichweite von ihrer Geschwindigkeit experimentell festgestellt und die gewonnene Beziehung dann der Energieberechnung aller ausgemessenen δ-Strahlen zugrunde gelegt.

Versuchsanordnung.

Die verwendete Wilsonkammer war dem speziellen Zweck angepaßt, bei sehr niedrigen Drucken und mit großen und vom Kammerdruck unabhängigen Expansionsgeschwindigkeiten arbeiten zu können. Die Expansion wurde deshalb durch die plötzliche Entlastung stark gespannter Federn bewirkt, eine Anordnung, die zuerst von Kapitza[1]) und später von Klemperer[2]) für Wilsonaufnahmen bei Unterdruck benutzt worden ist. Die Kammer bestand aus einem 3 cm hohen Glasring von 17 cm Durchmesser, der in einen Messingring eingekittet und nach oben durch eine 1 cm dicke Spiegelglasplatte abgedeckt war. Den Boden der Nebelkammer bildete ein 0,5 cm starker und 12 cm hoher Messingkolben, der gut abgedichtet in einem Messingzylinder beweglich war. Mittels einer durch eine Stopfbüchse hindurchgeführten Stange war der Kolben mit vier durch 75 kg gespannten Federn verbunden, durch deren Entspannung der Kolben nach unten gerissen wurde. Der Raum unter dem Kolben wurde stets bis auf wenige Millimeter Druck evakuiert.

---

[1]) F. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 602, 1924.
[2]) O. Klemperer, ZS. f. Phys. **45**, 225, 1927.

Die Kammer besaß Ansätze zum Evakuieren und Einlassen der verschiedenen Gase, sowie zum Einführen der α-Strahlenquelle. Boden und Decke der Kammer waren in üblicher Weise mit Gelatine bedeckt, um im Gasraum stets Wasserdampf vom Sättigungsdruck zu haben. Das Präparat wurde von einer Messingzange gehalten, die in einen entsprechend ausgebohrten Messingstab eingepaßt war. Dieser hatte an seinem Ende eine Bohrung von 2,6 mm Durchmesser, die zugleich als Blende für die α-Strahlen diente und durch Folien verschiedener Dicke abgedeckt werden konnte. Diese Anordnung ermöglichte eine leichte und schnelle Auswechslung der Folien, ohne die Kammer zu öffnen. Das α-Strahlbündel wurde durch einen horizontalen Schlitz von $13 \times 0{,}5$ mm², der in einem Messingblock ausgespart war, ausgeblendet. Der Schlitz war gegen die Kammer zu durch ein Bleiblech, das von einer Eisenstange getragen wurde, abgeschirmt. Mit Hilfe eines kleinen Elektromagneten konnte das Bleiblech in einem passend gewählten Zeitmoment gehoben und der Schlitz zum Durchtritt der α-Strahlen freigegeben werden, da der Kontakt für den Stromschluß des Elektromagneten mit der Kolbenbewegung gekoppelt war. Es wurde festgestellt, daß die Strahlen sich am schärfsten ausbildeten, wenn der Kontakt in dem Moment geschlossen wurde, wo der Kolben etwa 1,5 mm von seiner tiefsten Stellung entfernt war. Die Strahlen traten also erst im Augenblick der größten Expansion in die Kammer ein. Die Auslösung der photographischen Kamera war mit der Kolbenbewegung auch so gekoppelt, daß sie erst am Ende der Expansion stattfand. Die Objektivlinsen der stereoskopischen Kamera hatten eine Brennweite von 12,5 cm und das Öffnungsverhältnis war 1 : 4,5. Die Aufnahmen auf die 10×15 cm²-Platten waren gegenüber den tatsächlichen Strahlenbahnen im Verhältnis 1 : 3,13 verkleinert, ein unvermeidlicher Nachteil, der bei der Ausmessung dadurch etwas ausgeglichen wurde, daß die Ausmessung mittels einer vergrößernden Lupe erfolgte. Andererseits bedeutet der relativ große Abstand zwischen Objektiv und Wilsonkammer einen Vorteil, weil bei der stereomikrometrischen Ausmessung die Berechnung der räumlichen Koordinaten wegen des kleinen räumlichen Winkels sich wesentlich vereinfachte. Die Ausmessung der einzelnen Bahnen geschah mittels eines einfachen Stereomikrometers, wie es schon von J. Petrová[1]) benutzt worden ist.

Ausführung der Versuche.

Es wurden insgesamt an fünf Reichweitenstellen der α-Bahnen Aufnahmen gemacht.

[1]) J. Petrová, ZS. f. Phys. **55**, 629, 1929.

1. $R_a = 6{,}97$ cm[1]). Hierfür wurde ein schwaches RaB + C-Präparat verwendet. Die Strahlen traten direkt in die Kammer ein, es wurden also RaC′-α-Strahlen am Anfang ihrer Reichweite photographiert. Das Gas war in diesem Falle ein Gemisch von Luft und Wasserdampf; der Anfangsdruck war immer ungefähr 6,00 cm, wobei der Partialdruck der Luft etwa 4,6 cm betrug. Die Drucke wurden für jede Expansion genau gemessen und stets die zugehörige Temperatur abgelesen, um die Größe des gesättigten Wasserdampfdruckes zu kennen. Auf diesen Punkt soll später noch eingegangen werden. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Kammer immer zuerst bis zu dem jeweiligen Wasserdampfdruck ausgepumpt, dann wurde Luft durch destilliertes Wasser hindurch eingeleitet, um staubfreie und mit Wasserdampf gesättigte Luft zu bekommen.

Fig. 1.

2. $R_a = 3{,}92$ cm. Für die Aufnahmen an dieser Stelle diente ein schwaches Po-Präparat, das wieder ohne Bremsfolie benutzt wurde. Das Präparat wurde ständig durch Reichweiteaufnahmen bei normalem Druck auf Sauberkeit der Oberfläche geprüft. Für diese Reichweitestelle wurden außer Aufnahmen in Luft auch Aufnahmen in einem Gemisch von reinem Helium und Wasserdampf gemacht. Die mittlere Temperatur während dieser Serie war ungefähr 21° C. Der Wasserdampfdruck betrug also etwa 1,9 cm, der Heliumanfangsdruck 4,1 cm.

3. $R_a = 2{,}21$ cm. Hierbei wurden die Po-α-Strahlen durch eine 10 μ-Aluminiumfolie abgebremst. Das Luftäquivalent der Folie wurde vorher in der Wilsonkammer bei normalem Druck in folgender Weise gemessen. Die Öffnung am Ende des Messingstabes, der, wie schon erwähnt, als Führung für den Präparatträger diente, wurde in der Mitte mit dem zu eichenden Folienstreifen bedeckt, so daß auf derselben Aufnahme die am Rande unverkürzt durchgehenden α-Strahlen und die durch die Folie verkürzten erhalten wurden. Aus der Verkürzung der α-Strahlbahnen ergibt sich in einfacher Weise das Luftäquivalent der Folie. Für diese Folieneichung diente ein verhältnismäßig starkes ThB + C-Präparat. Die Fig. 1

[1]) Alle Reichweitenangaben beziehen sich auf Luft von 760 mm Druck und 15° C.

zeigt eine solche Eichaufnahme, die die Brauchbarkeit dieser sehr bequemen Methode zur Bestimmung von Luftäquivalenten erweist.

4. $R_a = 1{,}44$ cm. Die Po-α-Strahlen wurden durch eine Aluminiumfolie von 2,48 cm Luftäquivalent abgebremst.

5. *Ende der Reichweite.* Die Po-α-Strahlen gingen vor ihrem Eintritt in die Wilsonkammer durch eine Folie von 3,5 cm Luftäquivalent. Alle Aufnahmen mit abgebremsten α-Strahlen sind mit Heliumfüllung in der Wilsonkammer durchgeführt worden.

In der Fig. 2 sind einige Aufnahmen in natürlicher Größe (also gegenüber den Originalaufnahmen 3,13mal vergrößert) wiedergegeben. Die α-Strahlbahnen erscheinen infolge der starken Überbelichtung beim Vergrößern und Umkopieren viel breiter, als den Originalaufnahmen entspricht. Die wirkliche Breite der Originalbahnen ist bei den Messungen angegeben.

Fig. 2a und 2b beziehen sich auf Luft und die α-Reichweite von 6,97 cm. Die ganze Strecke AB entspricht nur 0,43 bzw. 0,42 cm Luftäquivalent. Man sieht, daß hier viele lange δ-Strahlbahnen vorhanden sind.

Die Fig. 2c bis 2e sind in Helium aufgenommen. Fig. 2c bei einer α-Reichweite von 3,92 cm; die Strecke AB umfaßt ein Reichweitengebiet von nur 0,156 cm Luftäquivalent (760 mm Druck und 15° C).

Fig. 2d gehört zu einer α-Reichweite von 1,44 cm und umfaßt innerhalb AB ein Reichweitenintervall von 0,154 cm.

Es sind sehr deutlich noch gut ausgebildete δ-Strahlbahnen zu erkennen, was den Fortschritt der Methodik gegenüber früheren Untersuchungen belegt, bei denen schon bei 2,4 cm Restreichweite der α-Strahlen δ-Strahlen nicht mehr nachweisbar waren.

Die Fig. 2e zeigt zwei α-Strahlbahnen ganz am Ende der Reichweite, die Strecke AB entspricht 0,155 cm Luftäquivalent. Hier konnten praktisch keine δ-Strahlen mehr nachgewiesen werden. Die α-Strahlen verlaufen innerhalb 0,05 cm vom Ende (das letzte Drittel der sichtbaren Bahn) nicht mehr geradlinig, ihre Geschwindigkeit am Anfang dieser Strecke beträgt nur mehr $1{,}22 \cdot 10^8$ cm/sec[1]). Diese Geschwindigkeit entspricht der Geschwindigkeit gewöhnlicher Kanalstrahlen; trotzdem ist die Reichweite dieser Strahlen unter den gewählten Versuchsbedingungen noch größer als 2 cm.

Die der Fig. 2e zugrunde liegenden Originalaufnahmen lassen erkennen, daß eine deutliche Abnahme der Ionisationsdichte erst im letzten Millimeter der Bahn (etwa zwei Drittel der abgebildeten Bahnlänge vom Ende aus

[1]) P. M. S. Blackett u. D. L. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1932.

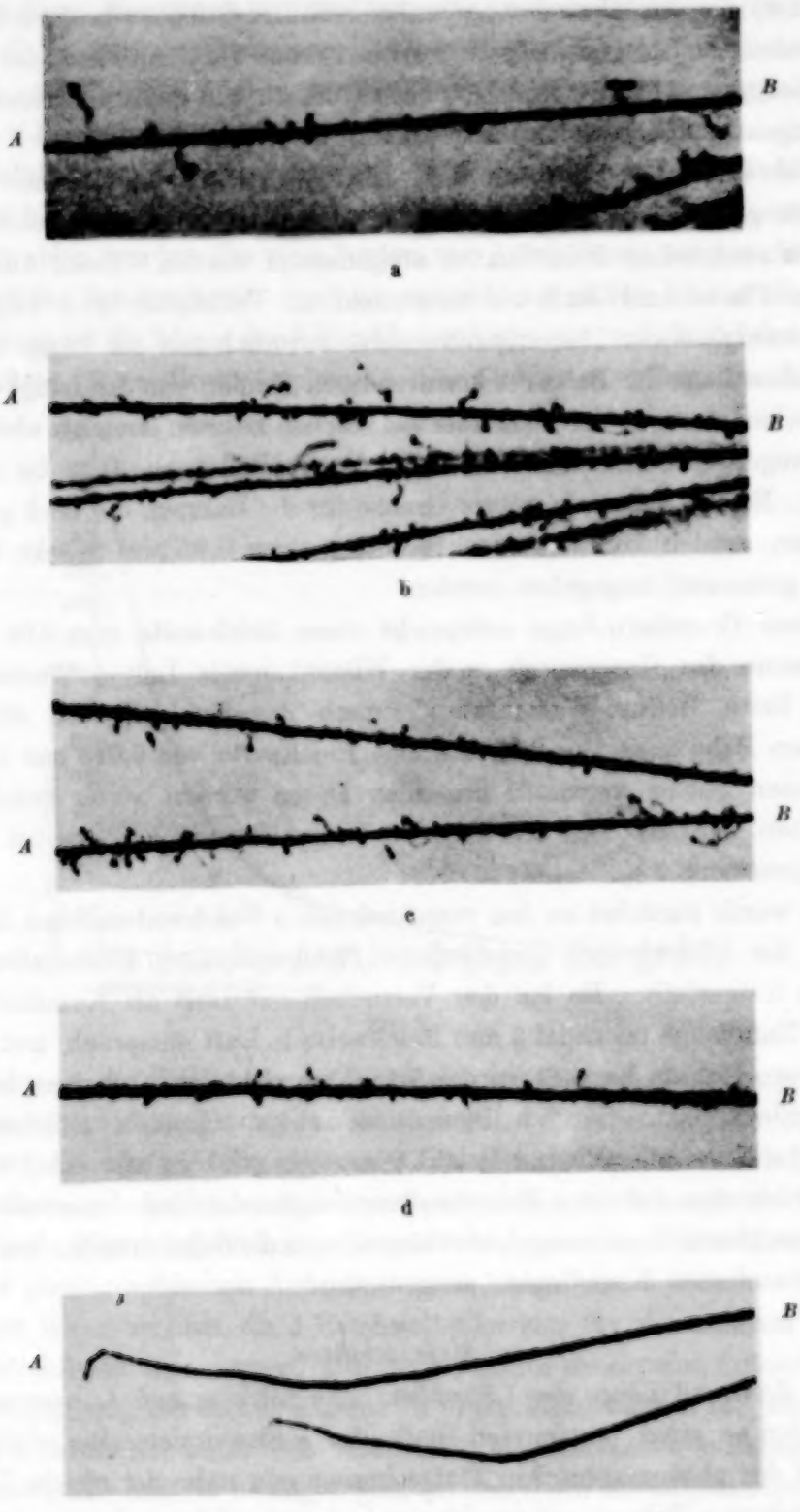


Fig. 2.

gerechnet) eintritt. Das macht es wahrscheinlich, daß das *einzelne* α-Teilchen sein Ionisierungsmaximum etwa 2,5 bis 1,5 mm vor dem Ende der Reichweite besitzt. Nimmo und Feather[1]) haben aus mikrophotometrischen Messungen geschlossen, daß das Maximum bei 3,0 mm liegt.

Wie wir schon oben erwähnt haben, sind alle Aufnahmen stereoskopisch gemacht und die δ-Bahnen mit Hilfe eines Stereomikrometers in ihren räumlichen Koordinaten ausgemessen worden. Beim Ausmessen wurden Platte und Maßstab zusammen im Verhältnis 2 : 1 vergrößert. Die Genauigkeit der Messungen variierte natürlich mit der Länge und der räumlichen Lage der Bahn; es konnten noch Bahnen von der Länge 0,1 mm gut gesehen werden; der Meßfehler bei solchen Bahnen erreichte aber schon 50% wegen der endlichen Breite der α-Strahlbahn, die 0,12 bis 0,2 mm betrug. Es soll daher als untere Grenze für die Bahnen, die noch gut ausgemessen werden konnten, eine Bahnlänge von 0,25 mm (direkt auf der Platte gemessen) angegeben werden.

Diese Grenzbahnlänge entspricht einer Reichweite von 0,04 mm in Luft, wenn das Gasgemisch in der Wilsonkammer Luft + Wasserdampf war. Beim Helium-Wasserdampfgemisch dagegen entsprach einer gemessenen Bahnlänge von 0,25 mm eine Reichweite von 0,016 mm in Luft. Die diesen Zahlen zugrunde liegenden Daten werden weiter unten noch angegeben werden. Bei den längsten ausgemessenen Reichweiten ist die Fehlergrenze ± 3%.

Es wurde zunächst an den verschiedenen α-Reichweitenstellen die Verteilung der δ-Elektronen verschiedener Reichweiten pro Einheitslänge der α-Bahn festgestellt. Da bei den Versuchen mit Luft als Kammerfüllung 9 cm α-Bahnlänge maximal 5 mm Reichweite in Luft entsprach, und in den Fällen, wo Helium benutzt worden ist, sogar nicht ganz 2 mm, so konnten alle δ-Elektronen, die von irgendeiner aufgenommenen α-Bahnstrecke herrührten, als zur selben α-Reichweitenstelle gehörig betrachtet werden. Es wurden nur solche α-Bahnstrecken ausgesucht, bei denen sämtliche δ-Bahnen klar und gut ausgebildet waren, und die δ-Reichweiten wurden in ihren räumlichen Koordinaten ausgemessen.

Meßergebnisse.

a) Zahl und Länge der δ-Strahlen. Die Zählung und Ausmessung der δ-Strahlen an einer bestimmten Stelle der α-Strahlreichweite erfolgte so, daß auf der photographischen Platte immer sehr nahe der gleiche Bereich der einzelnen α-Bahnen untersucht wurde (maximal 5 mm Luftäquivalent).

[1]) R. R. Nimmo u. N. Feather, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 139, 1928.

Aus diesen Messungen konnten dann die Reichweitenkurven der δ-Elektronen, die zu den verschiedenen α-Reichweitenstrahlen gehören, konstruiert werden. Als Beispiel wird in der Fig. 3 die Reichweitenkurve gezeigt, die an der α-Reichweitenstelle von 3,92 cm für Helium + Wasserdampf als Kammerfüllung erhalten worden ist. Für diese wurden 100 Aufnahmen mit fünf bis sechs α-Strahlen auf jeder Platte gemacht. Von diesen rund 600 α-Strahlen wurden die zehn besten zur Ausmessung ausgesucht. Das dabei erfaßte Reichweitenintervall ist, wie schon erwähnt, kleiner als 2 mm. Als Abszisse ist die Länge der δ-Strahlen aufgetragen, wie sie auf der photographischen Platte direkt erscheint. Die Ordinaten geben die Zahl der

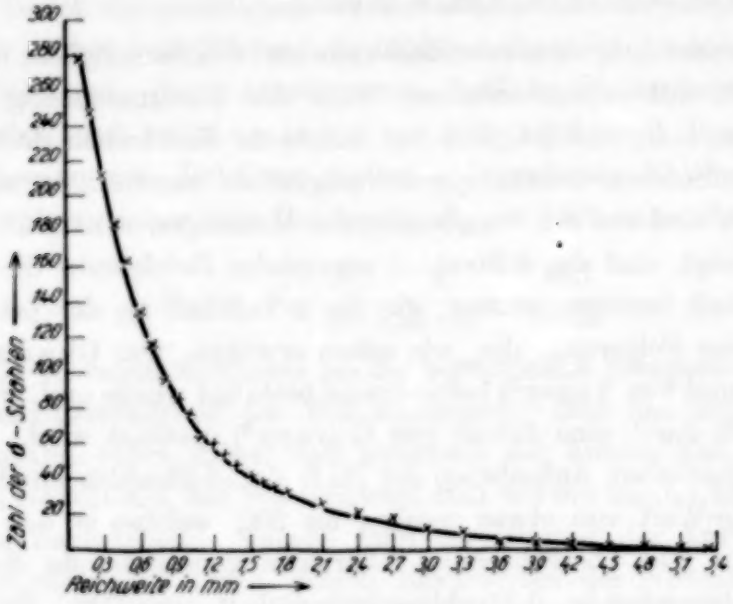


Fig. 3.

δ-Strahlen an, die gleiche oder größere Reichweite haben, als der zugehörigen Abszisse entspricht. Es wurden hierbei 281 δ-Teilchen gezählt und ausgemessen, die zehn gleichwertigen α-Bahnstrecken angehören. Die gesamte Länge dieser untersuchten α-Bahnstrecken war in natürlicher Größe 73,5 cm.

Wie die Kurve ergibt, hatte die größte ausgemessene δ-Strahlreichweite auf der photographischen Aufnahme eine Länge von 5,30 mm. In ganz analoger Weise wurden die δ-Reichweitenkurven für die anderen Stellen der α-Strahlbahnen gewonnen. Um die jeweiligen maximalen δ-Reichweiten noch unabhängig von diesen Kurven zu überprüfen, wurden für jede untersuchte α-Bahnstelle außer den vollständig ausgemessenen α-Bahnstrecken noch eine Reihe anderer herangezogen, bei denen nur die längsten δ-Strahlen ausgesucht wurden. Der Umstand, daß die δ-Strahlen maximaler Reichweite wegen des Impulssatzes ursprünglich in Richtung des α-Strahles

herausgeworfen werden, bietet keine Schwierigkeit für die Beobachtung, weil der δ-Strahl sehr schnell durch die Zusammenstöße mit den umgebenden Molekülen eine andere Richtung erhält. Häufig war dieses Umbiegen aus der anfänglich im α-Strahl verlaufenden Richtung an den stereoskopischen Aufnahmen deutlich erkennbar. Natürlich ist die Wahrscheinlichkeit klein, daß ein δ-Strahl die maximal mögliche Reichweite besitzt, nicht nur wegen der Seltenheit des Zentralstoßes, sondern auch wegen des endlichen Streugebiets jeder Reichweite. Sie wird daher nicht an jedem α-Strahl beobachtbar sein. Z. B. wurden für die Stelle $R_a = 3{,}92$ als jeweils längste δ-Bahn an zehn einzelnen α-Bahnen die Werte gefunden: 3,69, 3,40, 4,67, 5,05, 4,82, 3,66, 4,95, 5,12, 3,98, 4,46 mm.

b) Zusammenhang zwischen Reichweite und Geschwindigkeit. Es wurde nun versucht, auf experimentellem Wege den Zusammenhang zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für langsame Elektronen festzustellen. Die zu verschiedenen α-Strahlgeschwindigkeiten zugehörigen maximalen δ-Reichweiten sind aus den voranstehenden Messungen bekannt. Aus dem Impulssatz folgt, daß die δ-Strahlen maximaler Reichweite die doppelte Geschwindigkeit besitzen müssen, die das α-Teilchen an der betreffenden Stelle hat, eine Folgerung, die, wie schon erwähnt, von Chadwick und Emeléus[1]) und von Auger[2]) befriedigend bestätigt wurde und, wie Auger erwähnt, auch durch eine Arbeit von Gurney[3]) gestützt wird. Gurney fand bei magnetischen Aufnahmen der RaB + C-β-Strahlen ein Maximum bei einem $H\varrho$-Wert von etwas weniger als 200, welches er den von den α-Strahlen des RaC′ herrührenden δ-Strahlen zuordnete, da die diesem $H\varrho$-Wert entsprechende δ-Strahlgeschwindigkeit ungefähr zweimal so groß ist wie das v_a für RaC′. Wir kennen nun aus unseren Messungen die maximalen Reichweiten der δ-Strahlen bei verschiedenen α-Teilchengeschwindigkeiten, d. h. also nach dem obigen bei verschiedenen δ-Teilchengeschwindigkeiten, denn die zu jeder α-Reichweite zugehörige Geschwindigkeit v_a kann man aus den Briggsschen Messungen[4]) entnehmen. Dem Reichweitenbereich $R_a = 6{,}97$ bis 1,44 cm entspricht ein Geschwindigkeitsbereich $v_\delta = 3{,}844 \cdot 10^9$ bis $2{,}20 \cdot 10^9$ cm/sec. Man erhält so direkt eine Kurve, die die δ-Strahlgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Reichweite darstellt. Die gefundenen maximalen Elektronenreichweiten wurden immer auf Luft von 760 mm Druck und 15° C umgerechnet. Diese Umrechnung

[1]) J. Chadwick u. K. G. Emeléus, l. c.
[2]) P. Auger, l. c.
[3]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 540, 1925.
[4]) G. H. Briggs, ebenda **114**, 341, 1927.

erfolgte unter Benutzung der jeweilig in der Wilsonkammer vorhanden gewesenen Drucke und des bekannten Bremsvermögens der benutzten Gase und des Wasserdampfes. Hierbei mußte allerdings vorausgesetzt werden, daß das *relative* Bremsvermögen der verschiedenen Substanzen für die δ-Elektronen dasselbe ist wie für α-Strahlen, eine Annahme, die in erster Annäherung sicher zutrifft, da die Theorie der Absorption für α-Strahlen und Elektronen mittlerer Geschwindigkeit praktisch zu denselben Formeln führt. Bei den niedrigen Drucken, bei denen unsere Wilsonaufnahmen gemacht worden sind, mußte natürlich auch der Wasserdampf berücksichtigt werden. Da für jeden Versuch die Temperatur und daher der Druck des gesättigten Wasserdampfes bekannt war, konnte auch die jeweilig herrschende Wasserdampfdichte festgestellt werden. Philipp[1]) hat die Reichweite der α-Strahlen von RaC′ in Wasserdampf gemessen und gefunden, daß bei einer Dichte von $5{,}32 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ diese α-Strahlen eine Reichweite von 130,2 mm hatten. Irgendeiner Reichweite R_W in Wasserdampf ist daher eine Reichweite R_L in Luft zugeordnet nach der Gleichung

$$R_L = R_W \cdot \frac{D}{E} \cdot \frac{1}{5{,}32 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{69{,}7}{130{,}2},$$

wobei D die Wasserdampfdichte bei der betreffenden Temperatur ist und E das Expansionsverhältnis der Wilsonkammer. Daß das Expansionsverhältnis eingeht, rührt daher, daß innerhalb der kurzen Zeit, in der die Expansion stattfindet, der Wasserdampf sich wie ein ideales Gas verhalten muß. Die nachstehende Tabelle zeigt als Beispiel die Auswertung des Umrechnungsfaktors für die wahren Reichweiten der δ-Strahlen in Luft von 760 mm und 15° C für den Fall, wo das α-Teilchen eine Restreichweite

Tabelle 1.

α-Bahnstrecke (auf der Platte gemessene Länge) mm	Expansionsverhältnis	Temperatur °C	Wasserdampfdichte g/cm³.10⁻⁵	Wasserdampfdruck cm Hg	Gesamt-Enddruck Luft + Wasserdampf cm Hg	Enddruck der Luft cm Hg
10,9	1,38	16,4	1,39	1,39	4,67	3,28
17,1	1,36	16,1		1,36	4,77	3,41
25,2	1,38	16,1		1,36	4,77	3,41
23,4	1,36	16,1		1,36	4,77	3,41
22,7	1,37	16,3		1,38	4,72	3,34
23,6	1,38	16,4		1,39	4,70	3,31
9,5	1,38	16,4		1,39	4,70	3,31
20,6	1,37	16,4		1,39	4,67	3,28
Mittelwerte:	1,37	16,3		1,38		3,34

[1]) K. Philipp, ZS. f. Phys. **17**, 23, 1923.

von 6,97 cm hatte und die Kammerfüllung ein Gemisch von Luft + Wasserdampf war.

Die erste Spalte gibt die an verschiedenen α-Strahlen derselben Versuchsreihe ausgemessene Gesamtlänge. Aus der Tabelle ergibt sich der Umrechnungsfaktor für Luft allein zu:

$$\frac{3{,}34}{76{,}0} = 0{,}0439$$

$$\text{für Wasserdampf allein } \frac{69{,}7}{130{,}2} \cdot \frac{1{,}39 \cdot 10^{-5}}{1{,}37 \cdot 5{,}32 \cdot 10^{-4}} = 0{,}0102 \cdot$$

Da die Bremsprozesse additiv sind, ist der effektive Umrechnungsfaktor 0,0541.

Für die Bahnen in dem Gemisch von Helium und Wasserdampf wurde der Faktor in gleicher Weise ausgerechnet. Der Umrechnungsfaktor für Helium ist gegeben durch den Ausdruck

$$F = \frac{\text{Enddruck von Helium}}{76{,}0} \cdot 0{,}176,$$

da nach Bates[1]) das Verhältnis $\frac{\text{Reichweite in Luft}}{\text{Reichweite in Helium}}$ in dem hier in Betracht kommenden Geschwindigkeitsintervall den Wert 0,176 besitzt. Unter den Versuchsbedingungen, die z. B. für die Reichweitenstelle $R_a = 3{,}92$ cm herrschten, war für diese Versuchsreihe der Umrechnungsfaktor in Helium + Wasserdampf = 0,0203. Das entspricht einer 50fachen Vergrößerung der α-Bahnen in der Wilsonkammer.

Zur Kontrolle wurden noch Messungen bei derselben α-Reichweite, nämlich 3,92 cm, in Luft-Wasserdampfgemisch gemacht und mit den in Helium + Wasserdampf erhaltenen verglichen. Die gefundenen maximalen δ-Bahnen müssen, wenn die Umrechnung richtig ist, dieselben Reichweiten auf Luft von 760 mm und 15° C bezogen ergeben. Die Resultate sind nachstehend zusammengestellt.

Tabelle 2.

Gasmischung	Max. δ-Bahn mm	Umrechnungsfaktor	Reichweite auf Luft bezogen mm
He + Wasserdampf . . .	5,30 · 3,13	0,0203	0,336
Luft + Wasserdampf . . .	2,25 · 3,13	0,0493	0,345

Der Faktor 3,13 rührt wieder von der photographischen Verkleinerung her. Der Unterschied der beiden Werte ist nur knapp 3%. Die Reich-

[1]) L. F. Bates, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 622, 1924.

weitenmessungen sind auf 3% genau, die Druckmessungen auf 2%. Die Übereinstimmung der beiden Reichweiten ist daher so gut, wie es die Meßfehler überhaupt zulassen, und bestätigt somit die Richtigkeit der Umrechnung und damit der Berechtigung der Annahme, daß die *relativen* Bremsvermögen für α- und δ-Strahlen angenähert gleich sind.

In der Tabelle 3 sind die maximalen δ-Strahlreichweiten, wie sie aus den stets vollständig aufgenommenen Reichweitenkurven abgelesen wurden, mit den entsprechenden Geschwindigkeiten zusammengestellt. Als δ-Strahlgeschwindigkeit ist immer $2 \cdot v_a$ angegeben, wo v_a die Geschwindigkeit des α-Teilchens nach Briggs an der untersuchten Reichweitenstelle ist. Die Spalte 2 ($v_0 = 1{,}922 \cdot 10^9$ cm/sec) gibt die aus der Briggsschen Kurve[1]) direkt abgeleiteten Verhältniszahlen v/v_0 der Geschwindigkeiten des α-Teilchens an. Die daraus berechneten zugehörigen δ-Strahlgeschwindigkeiten zeigt die Spalte 3.

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6
Restreichweite des α-Teilchens cm	v/v_0	δ-Strahlgeschwindigkeit cm/sec · 10^9	Direkt gemessene δ-Reichweite mm	Umrechnungsfaktor	Reichweite in Luft mm
6,97	1	3,844	4,0 . 3,13	0,0541 (Luft + H_2O)	0,68
3,92	0,825	3,171	5,30 . 3,13	0,0203 (He + H_2O)	0,34
2,21	0,675	2,595	2,60 . 3,13	0,0197 "	0,16
1,44	0,568	2,184	1,52 . 3,13	0,0208 "	0,10

Die vier gemessenen Punkte sind in der Kurve der Fig. 4 eingetragen, als Abszisse die Reichweite, als Ordinate die zugehörige Geschwindigkeit. Die Messungen reichen bis zu $v_\delta = 2{,}18 \cdot 10^9$ cm/sec und $R_\delta = 0{,}10$ mm herab. Man kann aber den Kurvenverlauf R_δ leicht bis zur Reichweite Null extrapolieren, man muß nur berücksichtigen, daß ein δ-Strahl dann die Reichweite Null haben muß, wenn seine kinetische Energie gerade nicht mehr zur Erzeugung eines Ions ausreicht, das ist der Fall für $v_\delta = 3{,}5 \cdot 10^8$ cm/sec. Diesem v-Wert ist in der Kurve $R_\delta = 0$ zugeordnet. Bevor das in dieser Kurve zum Ausdruck kommende Gesetz diskutiert wird, soll eine direkte Anwendung der Kurve gemacht

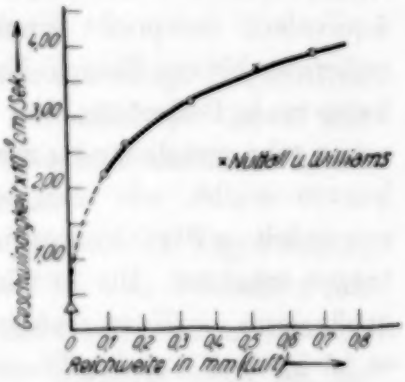


Fig. 4.

[1]) G. H. Briggs, l. c.

werden, um die erhaltene Reichweitenkurve der δ-Strahlen in Energiekurven umzurechnen.

c) Sekundäre Ionisation des α-Teilchens. Um die Reichweitenkurven, die bei verschiedenen α-Teilchengeschwindigkeiten gewonnen waren, als Integralkurven der Energie der δ-Strahlen darzustellen, wurde die zu einer bestimmten δ-Reichweite zugehörige Geschwindigkeit in der Kurve der Fig. 4 abgelesen und daraus die Energie berechnet. Auf diese Weise erhält man Kurven, die die Zahl der beobachteten δ-Strahlen als Funktion ihrer Energie wiedergeben. Die Zahl der δ-Strahlen soll hier gleich auf 1 mm Luftäquivalent der α-Reichweite reduziert angegeben werden. Jeder angegebene Punkt ist mit der 15fachen Zahl der pro Millimeter vorhandenen Strahlen belegt worden. Die Umrechnung auf Energien wurde aber nicht für alle Meßpunkte durchgeführt, sondern nur für etwa ein Drittel der Punkte, wie ein Vergleich mit der Fig. 3 zeigt.

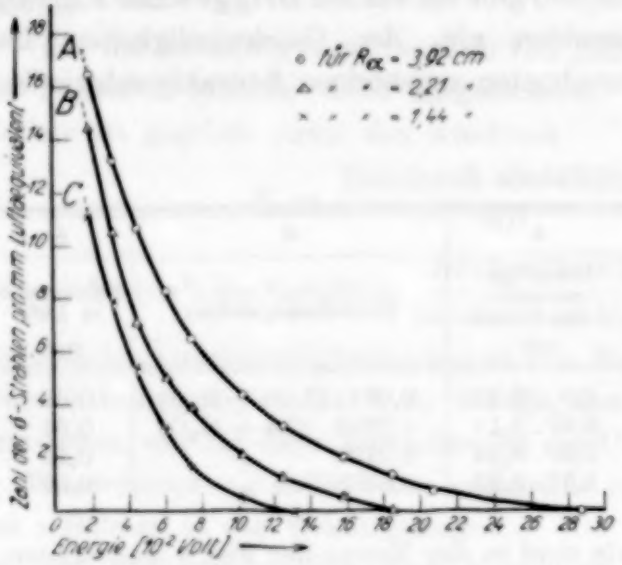

A
B
C
○ für R_α = 3,92 cm
△ " " = 2,21 "
× " " = 1,44 "
Zahl der δ-Strahlen pro mm Luftäquivalent
Energie [10^2 Volt] ⟶
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30
2 4 6 8 10 12 14 16 18

Fig. 5.

Fig. 5 zeigt in drei Kurven die Resultate für die α-Reichweiten von 3,92, 2,21 und 1,44 cm im Helium-Wasserdampfgemisch. Die früher angegebene untere Grenze der δ-Bahnen (in Helium-Wasserdampf) von 0,016 mm Luftäquivalent entspricht einer Energiegrenze von 200 Volt. Eine Extrapolierung bis zur Energie Null könnte nur ganz willkürlich sein, hat daher keine reale Bedeutung, um so mehr als vermutlich die 200 Volt-Strahlen schon sehr unvollständig gezählt wurden. Die Planimetrierung der Energiekurven ergibt, wie man leicht einsieht, die in Sekundärionisation umgewandelte α-Strahlenenergie der δ-Elektronen, die mehr als 200 Volt übertragen erhalten. Die Anzahl der langsameren Elektronen ist sicher sehr groß; denn die Kurven steigen alle mit abnehmender Energie steil an, und es ist ja auch aus der Theorie bekannt, daß die langsameren δ-Elektronen sehr viel häufiger vertreten sein müssen als die schnellen.

Im folgenden sind für die vier Reichweitenstellen die pro Millimeter Luftäquivalent in Form von Sekundärionisation abgegebenen

Energien zusammengestellt, natürlich wieder mit Ausschluß aller $E_\delta < 200$ Volt.

Tabelle 4.

α-Reichweite cm	Abgeg. Energie (Volt pro mm Luftäquivalent der α-Bahn)
3,92	12900
2,21	8550
1,44	5470
0,20	~ 0

Über die Zahl der sekundären Ionenpaare läßt sich kaum etwas aussagen, erstens weil der Teil der Energie, der zur Erzeugung von Elektronen von weniger als 200 Volt aufgebraucht wird, unbestimmt ist, und zweitens, weil keinerlei Daten über den Ionisierungsvorgang in Wasserdampf zur Verfügung stehen.

Analoge Energiekurven für die α-Reichweitenstellen 6,97 und 3,92 cm wurden für das Luft-Wasserdampfgemisch aufgenommen. Hier konnten allerdings nur die δ-Strahlen noch sicher ausgemessen werden, die Energien von mehr als 600 Volt hatten.

Unter Ausschluß dieser langsameren δ-Strahlen ergeben sich hier die Werte für die übrige Sekundärionisation.

Tabelle 5.

α-Reichweite cm	Abgeg. Energie (Volt pro mm Luftäquivalent der α-Bahn)
6,97	7320
3,92	5350

Diskussion der Resultate.

Aus den voranstehenden Meßergebnissen lassen sich einige Folgerungen ziehen, erstens für den Ionisationsprozeß der α-Strahlen in Gasen und zweitens über die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für Elektronen von etwa 35 bis 4200 Volt Energie.

Zum ersten Punkt ist folgendes zu sagen. Die Kurven der Fig. 5 zeigen, daß die Sekundärionisation der α-Strahlen, soweit sie von δ-Strahlen mit mehr als 200 Volt herrührt, mit abnehmender Reichweite der α-Strahlen abnimmt. In der Fig. 6 ist die pro Millimeter Luftäquivalent an die δ-Strahlen abgegebene Energie (s. Tabelle 4), soweit sie größer ist als 200 Volt, als Funktion der Reichweite aufgetragen. Die Messungen beziehen sich auf Po-α-Strahlen. Die längs der ganzen Reichweite aufgebrauchte Energie

ergibt sich durch Planimetrierung zu 267000 Volt. Diese Energie stellt nur den wirklich für die kinetische Energie der δ-Strahlen aufgewendeten Betrag dar; die primäre Ionisierung, Anregungsprozesse und Wärmeentwicklung sind hierin selbstverständlich nicht enthalten. Ferner sind, wie schon betont, alle sekundären Ionisationsprozesse mit Energieübertragungen zwischen 0 und 200 Volt nicht mit inbegriffen. Würde man die Ausmeßbarkeit der δ-Strahlbahnen noch bis zu kleineren Energien fortführen, was durchaus möglich wäre, wenn man Wilsonaufnahmen bei tieferen Temperaturen, also kleineren Wasserdampfdrucken machte, so könnte man die Sekundärionisation weitgehender erfassen und dadurch genauere Aussagen über die Primärionisation gewinnen.

Die Kurve der Fig. 4 gibt die experimentell bestimmte Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit von Elektronen im Energiegebiet zwischen etwa 35 bis 4200 Volt. Außer den hier gemessenen Werten ist noch ein Wert von Williams und Nuttall[1]), der in Sauerstoff erhalten worden ist, nach Umrechnung auf das Luftäquivalent in die Kurve eingetragen. Man sieht, daß er sich dem Kurvenverlauf sehr gut anpaßt.

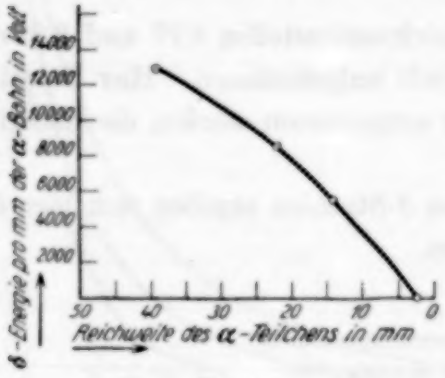


Fig. 6.

Man kann nun aus dieser Kurve für verschiedene Reichweitenstellen nachprüfen, wie groß sich in der Gleichung $R = av^n$ der Exponent n ergibt. Daß n keine konstante Größe sein kann und mit abnehmender Geschwindigkeit abnehmen muß, hat schon Bohr in seiner ersten theoretischen Arbeit über die Geschwindigkeitsabnahme von α- und β-Strahlen beim Durchgang durch Materie betont[2]). Da die Quantenmechanik für Stoß-

Tabelle 6.

Geschwindigkeitsbereich cm/sec · 10^9	Energiebereich Volt	Reichweitenbereich mm	n
1,35 — 1,80	520 — 921	0,036 — 0,064	2,0
2,18 — 2,60	1340 — 1940	0,10 — 0,17	3,0
2,60 — 3,17	1940 — 2870	0,17 — 0,34	3,5
3,17 — 3,84	2870 — 4220	0,34 — 0,68	3,7

[1]) Siehe E. Rutherford, J. Chadwick, C. D. Ellis, Radiation from Radioact. Subst. 1930, S. 143.

[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10, 1913.

prozesse in erster Näherung immer zu den Resultaten der klassischen Berechnung führt, ist auch nach der Quantenmechanik das Abnehmen von n mit abnehmendem v zu erwarten. Die aus der Kurve entnommenen Werte (s. Tabelle 6) entsprechen durchaus dieser Erwartung.

Der erste Reichweitenbereich ist aus dem extrapolierten Teil der Kurve genommen, alle anderen entsprechen den direkt gemessenen Punkten, nur ist für den zweiten der nach der Kurve ausgeglichene Wert verwendet worden.

Diese Resultate stehen in bester Übereinstimmung mit Messungen von Blackett und Lees[1]) über die Abhängigkeit von Reichweite und Geschwindigkeit für α- und H-Strahlen. Auch für diese nimmt der Exponent n mit abnehmender Geschwindigkeit ab, und zwar ist für α-Strahlen n stets kleiner als für H-Strahlen gleicher Geschwindigkeit. Dem entspricht auch die Kurve für die Elektronenstrahlen, wie die Fig. 7 erkennen läßt, in der die in Fig. 4 schon gegebene Kurve mit den von Blackett und Lees[1]) erhaltenen Kurven zusammengestellt ist. Der Ordinatenmaßstab ist für die Elektronenkurve fünfmal kleiner gewählt als für die α- und H-Kurve. Je kleiner die Masse des Korpuskularteilchens ist, bei um so geringeren Geschwindigkeiten erreicht n den Wert 4, und um so größer ist der Gradient dn/dv für abnehmende Geschwindigkeiten.

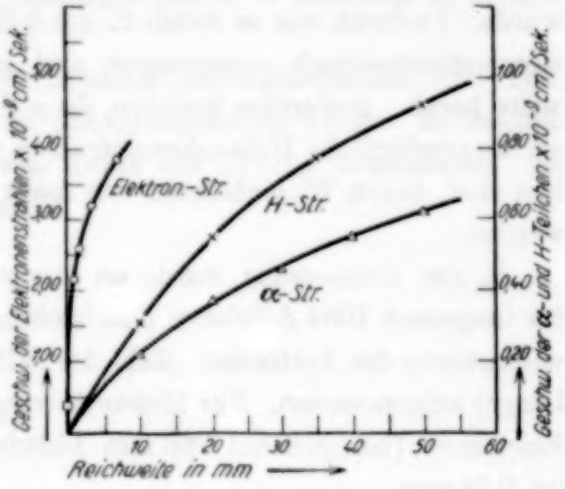


Fig. 7.

Dieses Ergebnis zeigt auch, daß die häufig von energiereichen auf energiearme oder umgekehrt vorgenommenen Extrapolationen der Reichweiten nach einem konstanten Potenzgesetz der Geschwindigkeit unzulässig sind. Ebenso ist die Umrechnung von einem Gas auf ein anderes bedenklich, weil in dem Ausdruck $R = av^n$ a von den Eigenfrequenzen des ionisierten Gases abhängt, und zwar um so mehr, je kleiner die Geschwindigkeit ist. Wir haben daher, wie vorher beschrieben wurde, für die gegenseitige Umrechnung von Luft + Wasserdampf und Helium + Wasserdampf die zu gleichen v gehörigen δ-Reichweiten direkt bestimmt und so für ein kleines

[1]) P. M. S. Blackett u. D. L. Lees, l. c.

Geschwindigkeitsgebiet den Umrechnungsfaktor gewonnen. Die Unzulässigkeit der Umrechnung aus kleineren auf größere Energiegebiete mit konstantem n und für verschiedene Gase (d. h. mit konstantem a) ohne eine direkte Vergleichsmessung dürfte wohl die Erklärung dafür sein, daß die Energie für β-Strahlen, die 1 cm Reichweite in Luft haben, so verschieden in der Literatur angegeben wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurden in Luft-Wasserdampf- und Helium-Wasserdampfgemischen mehrere hundert Wilsonaufnahmen bei so kleinen Drucken gemacht, daß eine 20- bis 50fache Auseinanderziehung der Bahnen erreicht wurde. Dadurch war es möglich, die δ-Strahlbahnen gut auszuzählen und stereomikrometrisch auszumessen und zwar bis zu 1,42 cm α-Restreichweite herab. Außerdem konnten die α-Strahlen am Ende der Reichweite, wo sie gewöhnliche Heliumkanalstrahlen von etwa $1 \cdot 10^8$ cm Geschwindigkeit sind, durch Wilsonbahnen von mehr als 2 cm Länge sichtbar gemacht werden.

2. Die Ausmessung wurde an vier verschiedenen α-Reichweitenstellen für insgesamt 1064 δ-Bahnen durchgeführt und für jede Stelle eine Reichweitenkurve der δ-Strahlen (Zahl der δ-Bahnen in Abhängigkeit von ihrer Länge) aufgenommen. Für Heliumfüllung lag die Meßgrenze bei 0,016 mm Reichweite (bezogen auf 760 mm Luftdruck und 15° C), für Luftfüllung bei 0,04 mm.

3. Die am Ende der Reichweite aufgenommenen Bahnen (s. Fig. 2e) lassen erkennen, daß das Ionisationsmaximum des *einzelnen* α-Teilchens nur 2,5 bis 1,5 mm vom Ende der Reichweite liegen dürfte.

4. Unter Benutzung der Tatsache, daß die maximalen δ-Reichweiten der Geschwindigkeit $v_\delta = 2\,v_\alpha$ entsprechen, wenn v_α die Geschwindigkeit der α-Strahlen an der untersuchten α-Reichweitenstelle ist, konnte eine Kurve konstruiert werden, die die Reichweite der δ-Strahlen als Funktion der Geschwindigkeit darstellt. Mittels dieser Kurve konnten die δ-Reichweitekurven in Energieintegralkurven umgerechnet werden, die für Heliumfüllung alle δ-Strahlen oberhalb 200 Volt bis zur Maximalenergie, für Luftfüllung oberhalb 600 Volt bis zur Maximalenergie umfassen.

5. Aus der gewonnenen Reichweiten-Geschwindigkeitskurve der δ-Strahlen ergibt sich, daß in den untersuchten Gas-Wasserdampfgemischen für Elektronen von 500 bis 4200 Volt in der Gleichung $R_\delta = a v^n$ mit wachsender Geschwindigkeit n von 2,0 bis 3,7 ansteigt, ein Verhalten, das qualitativ schon im Jahre 1913 von Bohr auf Grund rein klassischer Be-

rechnungen vorausgesagt worden ist. Es ist daher nicht möglich, wie es häufig geschehen ist, Reichweiten-Extrapolationen aus diesem Energiegebiet in Gebiete größerer Energie auf Grund der Whiddingstonschen Gleichung vorzunehmen.

Die Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie auf Anregung und unter Leitung von Frau Prof. Dr. Lise Meitner durchgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Frau Prof. Meitner meinen herzlichsten Dank für ihre außerordentlich freundliche Unterstützung aussprechen.

Für die freundliche Überlassung des Heliums sind wir der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München zu großem Dank verpflichtet.

Ferner habe ich der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Abt. Agfa, für die kostenlose Überlassung von photographischen Platten zu danken.

Mein Aufenthalt in Berlin war durch ein „Porter Scholarship" der Universität von Kapstadt ermöglicht.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem Laboratorium der Firma Halle Nachf., Berlin-Steglitz.)

Das Multiplex-Interferenzspektroskop im Vergleich mit anderen Interferenzspektroskopen.

Von **Ernst Lau** und **Erich Ritter** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1932.)

Theorie und Ausführungsform des Multiplex-Interferenzspektroskops. Vergleich zwischen den vorhandenen Interferenzspektroskopen.

Grundsätzliches. Das Multiplex-Interferenzspektroskop nach Gehrcke und Lau in seiner gegenwärtigen Form ist aus dem Fabry-Perot-Etalon entwickelt[1]). In diesem Apparat werden die an einer planparallelen Luftplatte erzeugten vielfachen Strahlenkomponenten zur Erzielung eines Interferenzphänomens mit hoher Auflösung benutzt. Charakteristisch für den Fabry-Perot-Etalon ist: 1. Der Ordnungsabstand der Interferenzen wird mit wachsender Dicke D der Luftplatte enger. Es ist also das Dispersionsgebiet $\Delta\lambda$ umgekehrt proportional der Dicke der Platten, also $\Delta\lambda \cdot D =$ konst. 2. Mit wachsender Dicke der Luftplatte steigt das Auflösungsvermögen $\lambda/d\lambda$ des Apparates. Bei sonst gleichen Verhältnissen ist also auch das Produkt $\Delta\lambda \cdot \lambda/d\lambda$ konstant. 3. Die Dispersion ist unabhängig von der Dicke der Luftplatte. Das ergibt sich schon daraus, daß das Dispersionsgebiet und der Abstand der Ordnungen proportional mit der Dicke abnimmt. 4. Bei Plattenabständen, in denen die Auflösung dieses Apparats wesentlich über die eines guten Gitters hinausgeht, ist das Dispersionsgebiet bei einem Perot-Fabry bereits so klein, daß man vielfach mit Bildern arbeiten muß, in denen sich die Ordnungen überlagern und infolgedessen die Übersicht schwierig wird.

Im Multiplex-Interferenzspektroskop werden zwei Perot-Fabry-Etalons miteinander kombiniert. Hieraus ergeben sich folgende Vorteile.

a) Fallen irgendwelche Ordnungen der beiden Interferenzsysteme bei Parallelstellung der Etalons in gleiche Winkel, so wird infolge der konstanten Dispersion stets die volle Ordnung durch die beiden Etalons hindurchgelassen, also nicht nur die Hauptlinie, sondern das ganze zugehörige Spektrum (Prinzip der Koinzidenz der vollen Ordnung, dieses folgt aus 3.).

---

[1]) Vgl. E. Lau, Ann. d. Phys. **10**, 71, 1932; hier auch ältere Literatur.

b) Gelingt es, das Dickenverhältnis der beiden miteinander kombinierten Platten so zu wählen, daß zwei Ordnungen zweier hintereinandergestellter Perot-Fabry in gleiche Winkel fallen, die Nachbarordnungen aber nicht koinzidieren, so löschen sich die letzteren aus, und es tritt eine Vergrößerung des Dispersionsgebietes bis zu den Ordnungen ein, die sich nicht mehr auslöschen, bei denen also wieder eine mehr oder weniger vollkommene Koinzidenz auftritt (Prinzip der Vergrößerung des Dispersionsgebietes durch Auslöschen der Nachbarordnungen).

c) Passiert das Licht in der beschriebenen Weise die beiden Interferenzapparate, so tritt eine Verschärfung, d. h. eine Vergrößerung des Auflösungsvermögens auf, da sich bei monochromatischem Licht die Intensitäten multiplizieren. Bei zwei gleichen Perot-Fabry-Apparaten würde das Auflösungsvermögen um etwa $\sqrt{2}$ gesteigert werden. Ist eine der verwendeten Platten wesentlich dicker als die andere, so ist das Auflösungsvermögen der dickeren Platte für das erzeugte Bild im wesentlichen ausschlaggebend.

Durch die gewöhnliche Definition des Auflösungsvermögens ist ein Apparat nicht restlos gekennzeichnet. Zur vollen Charakteristik gehört der gesamte Intensitätsverlauf[1]) einer von dem Apparat aufgezeichneten unendlich scharfen Linie. Es folgt nun aus der Theorie, daß bei einem Perot-Fabry der Fuß der Intensitätskurven sehr breit ist. Die Linien liegen daher stets in einem Nebel. Bei dem Multiplex ist dieser Nebel wesentlich reduziert. Beträgt bei einem Perot-Fabry an einem Punkt am Fuße der Kurve die Intensität z. B. 10% der Hauptintensität, so erniedrigt sich die Intensität beim Multiplex auf etwa 1%. Es ist dies der wesentliche Vorteil, der sich aus dem Prinzip der Verschärfung ergibt. Der Perot-Fabry-Nebel ist um so intensiver, je mehr verschiedene Linien innerhalb des Dispersionsgebietes liegen, d. h. also, je mehr Linien bzw. je breitere Linien abgebildet werden. Bei gleichem Linienbild wächst die Intensität des Nebels mit dem Plattenabstand, weil die relative Besetzung des vorhandenen Dispersionsgebietes größer wird. Ferner wechselt die Intensität des Nebels von Punkt zu Punkt. Intensitätsmessungen mit einem Perot-Fabry sind daher besonders bei großem Plattenabstand nur unter Berücksichtigung des Nebels möglich[2]). Man kann Nebel beobachten, die 30% der Intensität der Linien

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 1, 1913.

[2]) Bei einer Ausbildung der Schülerschen Methode der Intensitätsvergleichung zur höchsten Präzision müßten diese Nebel berücksichtigt werden. Die entstehenden Korrektionen dürften im allgemeinen innerhalb der von Schüler bisher angegebenen Fehlergrenzen liegen (ZS. f. Phys. **74**, 635, 1932).

betragen. Da bei einem Multiplex der Nebel schon bei gleichem Dispersionsgebiet herabgesetzt ist und man nicht zu extrem engen Dispersionsgebieten übergehen muß wie bei dem Perot-Fabry, so stört bei einem Multiplex der Nebel bei Intensitätsmessungen nur in geringem Maße.

Spezielle Ausführung des benutzten Multiplex-Interferenzspektroskops. In der praktischen Ausführung des neuen Spektroskops wurden nicht zwei Luft-Perot-Fabry-Apparate miteinander kombiniert, sondern zwei doppelseitig versilberte Glasplatten. Diese letzteren haben den Vorzug, daß bei der praktischen Arbeit nur die Justierung der beiden Platten zu-

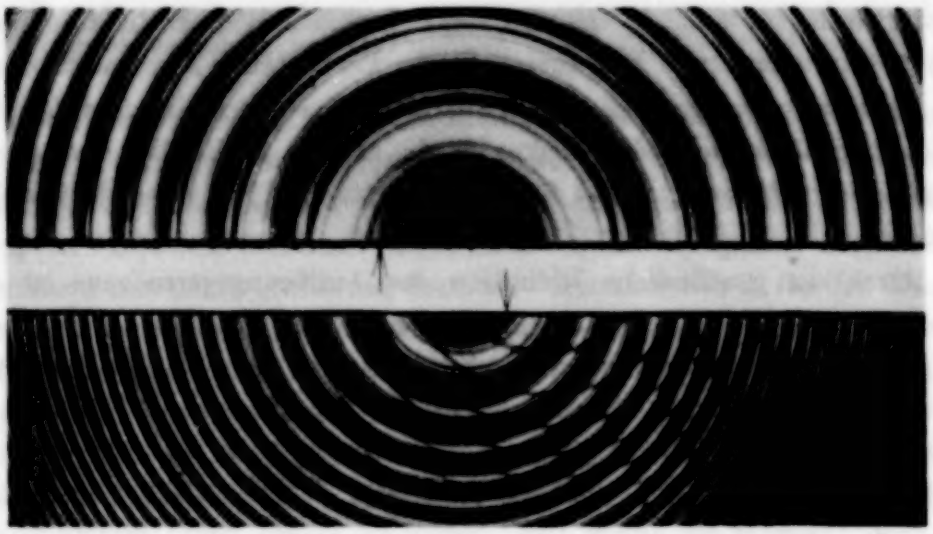


Fig. 1. Vergleich der Dispersion einer Glasplatte und einer Luftplatte.

einander nötig ist. Ferner ist bei einem Glasetalon die Dispersion n-mal größer als bei einem Luftetalon. Vergleicht man die Dispersion in gleichen Winkeln, bei einer Luftplatte und einer Glasplatte, so ergibt sich für letztere eine Vergrößerung der Dispersion um n^2 (vgl. Fig. 1)[1]; oben in der Figur ist eine Aufnahme der Quecksilberlinie 5461 mit einer Quarzplatte von 3 mm Dicke, unten ist eine Aufnahme mit einer Luftplatte von 5 mm Dicke. Das Dispersionsgebiet der unteren Aufnahme ist um 10% kleiner als das der oberen. Man erkennt deutlich die größere Dispersion der oberen Aufnahme.

Diskussion der Koinzidenzen. Als Dickenverhältnis der Platten wurde das Verhältnis 1 : 1,7 gewählt. Dieses ist, wie oben ausgeführt, ent-

[1]) Bei der Herstellung der Aufnahmen wirkte Herr Neubauer aus der Firma Halle Nachf. wesentlich mit.

scheidend für Koinzidenz und Auslöschung der Ordnungen. Bei dem Dickenverhältnis 1 : 1,7 tritt folgendes Zahlenspiel der Ordnungen auf:

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
0	1,7		3,4		5,1	6,8		8,5		10,2		11,9	13,6		15,3		17
—					—							—					—

Tritt bei 0 eine Koinzidenz auf, so tritt bei 17 erst wieder eine volle Koinzidenz auf. Bei 5 und 12 tritt eine weniger gute Koinzidenz auf und bei 7 und 10 eine nur schlechte Koinzidenz. Aus den Zahlenreihen sieht man, daß auf alle Fälle eine Koinzidenz auf mindestens $^1/_{20}$ des engeren

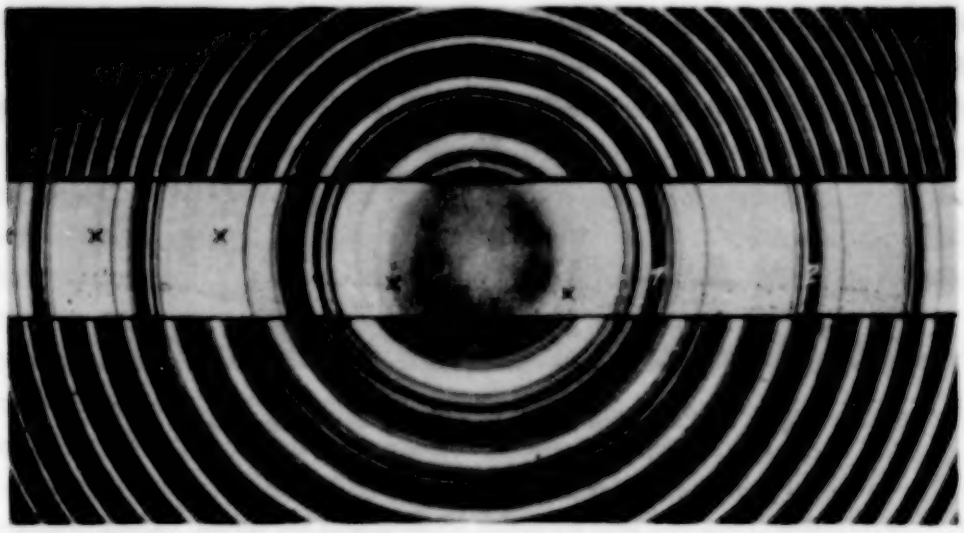


Fig. 2. Vergleich des Dispersionsgebietes des Multiplex (Mitte) mit den Dispersionsgebieten der zusammenwirkenden Platten.

Streifenabstandes auftreten muß. Denkt man sich nämlich das untere Zahlensystem gegen das obere um — 0,05 verschoben, so ist die Koinzidenz bei 0 und 5 gleich gut. Verschiebt man um — 0,1, so tritt bei 5 volle Koinzidenz ein, und es entwickeln sich von dort aus sämtliche Zahlenverhältnisse wie vorher von 0 aus usw. Ähnliche Verhältnisse entwickeln sich bei allen Dickenverhältnissen, bei denen die zweite Platte $m \pm 0{,}3$ der ersten Platte ist, wobei m eine gerade Zahl ist. Die Wirkung dieses Dickenverhältnisses sieht man auch in Fig. 2. Das Licht geht zuerst durch die Platte a von 2,94 mm, dann durch die Platte b von 5,0 mm. Das resultierende Bild findet man in der Mitte. Man hat hier in dem Multiplex ein Dispersionsgebiet, das, wie man leicht abzählen kann, das fünffache der dickeren Platte beträgt[1]). Die Auflösung ist die eines Perot-Fabry-Etalons von 7 bis

[1]) Auf der Multiplexaufnahme ist ein Trabant der linken inneren Ordnung mit einem Punkt versehen. Dieser Trabant hat auf der linken Seite einen

8 mm, das Dispersionsgebiet entspricht einem Perot-Fabry von etwa 1,5 mm. Die Aufnahmen wurden mit Hg 5461 aus einer Lummerlampe hergestellt. In Fig. 3 ist die Koinzidenz der auftretenden zentralen Ordnungen 1 und 2 etwa gleich gut. Blickt man auf unsere Zahlenreihen, so müßte man für die Ordnung 1 die untere Reihe nicht mit 0, sondern etwa mit —0,05 beginnen lassen, um das Spiel der Koinzidenzen zu übersehen. Dreht man eine der Platten ein wenig, so daß die Koinzidenz der inneren Ordnung voll wird, so entsteht ein unsymmetrisches Bild (vgl. Fig. 3). Bei einer solchen unsymmetrischen Aufstellung können Intensitätsfehler gerade bei der innersten Ordnung für weiter entfernte Trabanten vorkommen. Es liegt dies daran, daß die Dispersionskurven Parabeln sind und bei einer Verschiebung sich die Dispersionen nicht mehr voll decken, also das Prinzip der Koinzidenz der vollen Ordnung nicht mehr streng gilt. Bei dem mehr geradlinigen Verlauf

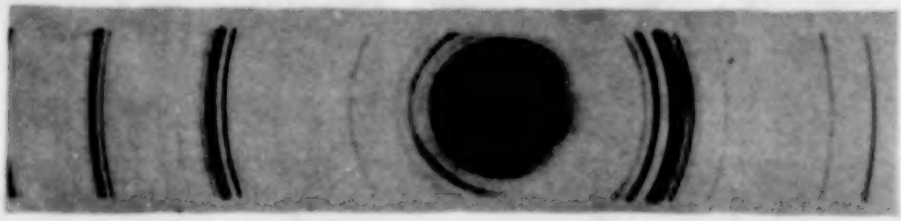


Fig. 3. Bild bei nicht paralleler Stellung der beiden Platten. (Zur Ausmessung schlecht geeignet.)

der Dispersionskurven bei den äußeren Ordnungen ist dieser Fehler weniger zu befürchten. Auch bei dickeren Plattensätzen wird der Fehler geringer, weil hier die Drehung zur Herbeiführung einer Koinzidenz kleiner ist als bei dünneren Platten.

Bei der inneren Ordnung wird der Fehler zum Teil dadurch kompensiert, daß an der zwischen den beiden Platten entstehenden Luftplatte mehrfache Reflexionen auftreten. Ist diese Luftplatte durch Schiefstellung der einen Platte etwas keilförmig, so tritt ein und dasselbe Interferenzbild der ersten Platte in etwas verschiedenen Winkeln durch die zweite. Dies wirkt wie eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung der ersten Platte und gibt der zweiten Platte näherungsweise Koinzidenz auch für die ferneren Trabanten.

Die ausgelöschten Ordnungen. In Fig. 2 ist die linke Seite etwas überbelichtet, so daß die Intensität in den Minimis besser zu sehen ist. Man sieht dort Spuren von dem Licht der ausgelöschten Ordnung (durch Kreuze

schwachen Begleiter, den Schüler und Jones gesucht haben. (ZS. f. Phys. **74**, 635, 1932.)

gekennzeichnet). Die Intensität dieser „Geister" beträgt in dem Gebiet zwischen guten Koinzidenzen etwa 2% der primären Linie. Sie hat dieselbe Größe wie die Intensität des Perot-Fabry-Schleiers für monochromatisches Licht. Im Zentrum des Bildes treten stärkere Störungen auf. Die „Geister" sind nur dann störend, wenn Trabanten von sehr schwacher Intensität, also von der Größenordnung der Intensität der „Geister" vorkommen. Man kann diese „Geister" ohne weiteres von reellen Linien unterscheiden, wenn man ihre Intensitäten über verschiedene Ordnungen verfolgt (vgl. Fig. 3). Ferner müssen dieselben bei Verwendung verschiedener Dicken des Multiplex an verschiedenen Stellen liegen. Schließlich ist ihre Intensität in hohem Maße von der Güte der Verspiegelung abhängig. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf Verspiegelungen mit einem Reflexionsvermögen von etwa 90%.

Zugehörigkeit zu einer Ordnung. Während das Dispersionsgebiet durch die „Geister" schwach gestört wird, kann man andererseits die Zugehörigkeit einer Linie zu einer Ordnung über ein Dispersionsgebiet hinweg verfolgen. Die Nachbarordnungen neben einer guten Koinzidenz haben mit allen ihren Trabanten eine geringere Intensität als die gut koinzidente Ordnung. Man kann daher die Zugehörigkeit zu einer Ordnung unter Umständen mit einer einzigen Aufnahme entscheiden. Bei guten Verspiegelungen kann die Intensität der Nachbarordnungen auf 25 bis 50% der Hauptordnungen herabgedrückt werden.

Der optische Aufbau. Unsere spezielle Versuchsanordnung für den Multiplex zeigt Fig. 4. Das Licht L passiert einen Monochromator (m) und liefert am Ausgang desselben ein Spaltbild (Spb). Das Licht dieses Bildes wird dann mit

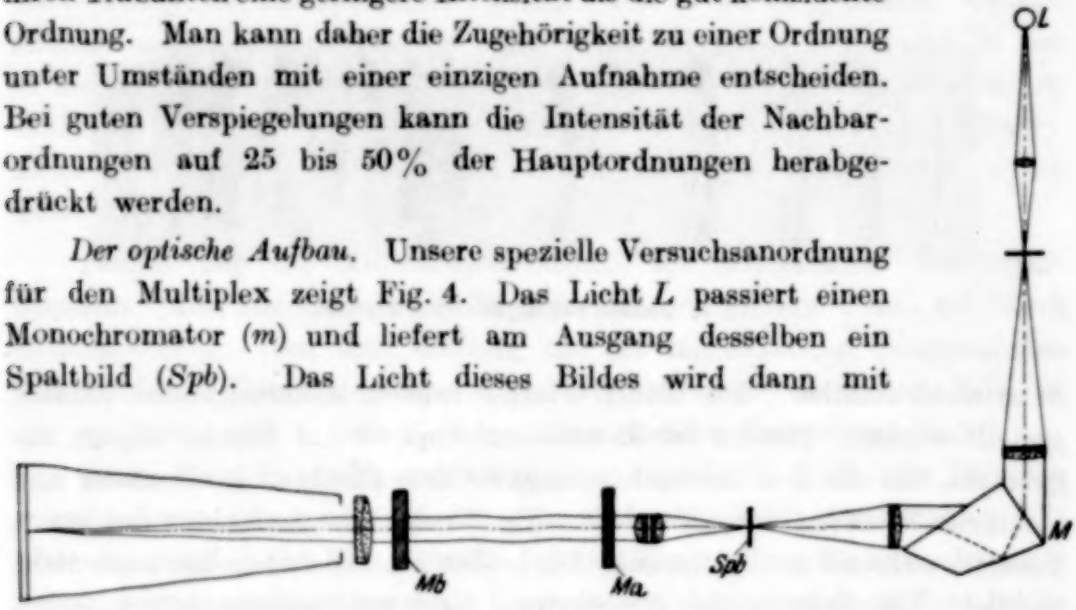


Fig. 4. Optischer Aufbau.

Hilfe eines Objektivs von 6 cm Brennweite wieder parallel gemacht, durchsetzt das Multiplex-Interferenzspektroskop, und die Aufnahmen erfolgen mit einem Photoobjektiv von 50 cm Brennweite. Der Vorteil dieser Anordnung ist, daß man ein sehr großes Spaltbild entwerfen kann,

das dann von einer großen Zahl von Interferenzstreifen durchsetzt wird. Man kann also das Spiel der Ordnungen weitgehend übersehen. Für den praktischen Gebrauch empfiehlt sich hinter dem Monochromator die Anwendung einer Brennweite von etwa 10 cm, weil man außer dem Zentrum nur eine Seite des Interferenzsystems zur Beobachtung gebraucht. Ähnliche Erfolge kann man erzielen bei den üblichen Anordnungen, wenn man den Kollimator des Spektrographen mit einem Photoobjektiv von 10 bis 15 cm ausstattet und dann das Multiplex-Interferenzspektroskop ähnlich wie sonst den Perot-Fabry-Etalon in den parallelen Strahlengang des Spektrographen stellt. Schließlich kann man auch das Bild der Interferenzen in der Hilgerschen Anordnung auf dem Spalt eines Spektrographen mit einem Photoobjektiv von etwa 10 cm Brennweite abbilden. Die von uns gewählte Versuchsanordnung hat den Vorteil, daß man die Brennweiten und Abbildungsverhältnisse am einfachsten variieren kann.

Die Justierung der Multiplexplatten. Die Justierung der Multiplexplatten erfolgt so, daß man dieselben je nach der Dicke des verwendeten Plattensatzes in einem Abstand von 30 bis 70 cm aufstellt[1]). Die an der Luftplatte zwischen den beiden Platten entstehenden Interferenzen sind

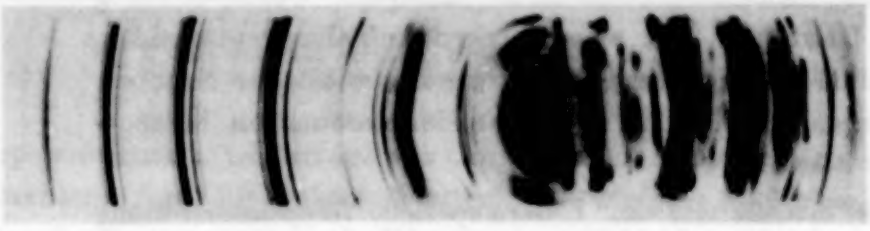


Fig. 5. Aufbau bei dejustierten Platten.

dann nicht sichtbar. Die beiden Platten müssen näherungsweise parallel gestellt werden. Hierfür ist in unserem Apparat ein Schraubenpaar angebracht, das die dem Beobachter zugewendete Platte in horizontaler und vertikaler Richtung verstellen läßt. Fig. 5 zeigt eine Aufnahme aus einem Stadium während der Justierung. Die beiden Platten stehen hier noch nicht parallel. Die Zentren der Ringsysteme sind infolgedessen etwas gegeneinander verschoben. Es entstehen dann durch das Zusammenwirken der beiden Ringsysteme stets nahezu geradlinige Streifen, die auf der Verbindungslinie der beiden Zentren senkrecht stehen. Diese Streifen bilden den Wegweiser, in welchem Sinne die Platten justiert werden müssen. Je besser die Justierung, um so breiter und weit abständiger werden diese

[1]) In unserer Apparatur sind beide auf einer optischen Bank angebracht.

Streifen. Die Justierung ist beendet, wenn ein kreissymmetrisches Bild als Zentrum des Bildes entsteht. Dann ist sogleich die Justierung für sämtliche Wellenlängen erfolgt. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, wird man es manchmal vorziehen, kleine Abweichungen von der Parallelstellung einzuführen. Im ganzen ist die Justierung einfacher als die eines Perot-Fabry-Etalons.

Zu bemerken ist noch, daß das in den Multiplex eintretende Strahlenbündel einen Durchmesser von etwa 3 cm hatte. Die Platten hatten einen Durchmesser von 6 cm. Die erste Platte (*Ma*) wurde durch den Strahlengang nicht voll ausgefüllt, während die zweite Platte infolge des mehrfach hin und her gehenden Lichtes zwischen den Platten voll ausgenutzt wurde. Die Planparallelität der Platten dürfte über große Teile der Platten auf $^1/_{60}$ Wellenlänge genau sein. Der Strahlengang zwischen den Platten wurde durch ein aufklappbares Rohr gegen Nebenlicht gesichert.

Lichtstärke. Die Lichtstärke des Apparats hängt von den Verspiegelungen der Flächen ab. Auf gleiche Bildgröße bezogen ist die Lichtstärke bei einem Reflexionsvermögen von 90 bis 91 % mindestens ebenso groß wie bei einem Perot-Fabry, der ein Reflexionsvermögen von 93 bis 94% besitzt. Genügt einem das Auflösungsvermögen eines Perot-Fabry bei 92% nicht, so hat es keinen Zweck, dichter zu verspiegeln, sondern man sollte dann zu einem Multiplex übergehen. Bei sehr dichten Verspiegelungen eines Perot-Fabry kann man zu viel geringeren Lichtstärken kommen als bei einem Multiplex unter den beschriebenen Bedingungen.

Bestimmung des Auflösungsvermögens der verschiedenen Interferenzapparate. Das theoretische Auflösungsvermögen errechnet sich bei einem Stufengitter insofern sehr einfach, als die mitwirkenden Komponenten verschiedenen Gangunterschiedes gleich stark sind. In diesem Falle ist die Auflösung gleich dem höchsten mitwirkenden Gangunterschied.

Beim Perot-Fabry-Etalon wirkt eine unendliche Reihe von Strahlen verschiedenen Gangunterschiedes mit. Die Intensität der Strahlen fällt aber exponentiell ab. Man kann die Intensitätsverteilung für monochromatisches Licht nach den Airyschen Formeln berechnen und dann diese Intensitätsverteilung mit einer solchen von gleich hellen Strahlenkomponenten vergleichen. Solche Rechnungen hat Hansen[1]) durchgeführt. Er kommt zu dem Schluß, daß bei einem Reflexionsvermögen von 90% etwa 30 gleich helle Strahlen mitwirken, bei einem Reflexionsvermögen von 93% dagegen etwa 42.

[1]) Leider ist noch keine ausführliche Publikation hierüber erfolgt.

Ähnliche Überlegungen gelten für die Lummer-Gehrcke-Platte. Hier bricht die Reihe der mitwirkenden Strahlen infolge der begrenzten Länge der Platte ab. Durch besondere Kunstgriffe[1]) kann man bei der Lummer-Gehrcke-Platte die Strahlen gleich hell machen, dann gilt dieselbe Regel wie für das Stufengitter, daß der höchste mitwirkende Gangunterschied für das Auflösungsvermögen maßgebend ist.

Alle diese besprochenen Apparate haben gemeinsam, daß der höchste mitwirkende Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches des kleinsten Gangunterschiedes ist. Der kleinste Gangunterschied G_k bestimmt das Dispersionsgebiet $\Delta\lambda/\lambda = \lambda/G_k$. Er ist bei all diesen Apparaten in weitem Maße variabel, während die Zahl der Vielfachen begrenzt bleibt. Für die Beurteilung eines Apparats ist das Auflösungsvermögen bei einem bestimmten Dispersionsgebiet maßgebend, also der Wert von $\Delta\lambda \cdot \lambda/\delta\lambda$. Berücksichtigt man die Tatsache, daß das Dispersionsgebiet variabel ist, so kann man als charakteristisch für einen Apparat den Quotienten $\Delta\lambda/\delta\lambda$ ansehen. Es ist dies das Verhältnis des kleinsten zu dem größten mitwirkenden Gangunterschied.

Dieser Quotient ist bei allen früheren Apparaten gleich der Anzahl der effektiv mitwirkenden Strahlen (p). Bei einem Multiplex obiger Ausführung liegen die Verhältnisse, wie aus obigem hervorgeht, etwas komplizierter, deswegen wird in der Tabelle nicht p, sondern $\Delta\lambda/\delta\lambda$ verglichen.

Das Auflösungsvermögen wird bestimmt durch den kleinsten eben noch meßbaren Abstand zweier unendlich scharfer Linien ($\delta\lambda$). Bei der experimentellen Bestimmung dieses Wertes muß aber berücksichtigt werden, daß die durch den Dopplereffekt erzeugte Breite gegenüber der durch den Apparat erzeugten Linienbreite in Betracht kommt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache errechnet sich $\delta\lambda$ nach der Formel

$$\delta\lambda = D - d\lambda.$$

D ist in dieser Formel der kleinste noch experimentell feststellbare Abstand zweier Linien. $d\lambda$ ist die Breite des Dopplereffektes. Da bei dem größten mit einem Multiplex erzielten Auflösungsvermögen der Dopplereffekt selbst der Quecksilberlinien wesentlich größer ist als die durch den Apparat bedingte Breite, muß auf den Dopplereffekt auf alle Fälle Rücksicht genommen werden.

---

[1]) Vgl. E. Lau, ZS. f. Instrkde. **49**, 57, 1929.

Theoretisch ergeben sich bei einem Vergleich der verschiedenen Interferenzspektroskope folgende Werte für $\Delta\lambda/\delta\lambda$ und $\lambda/\delta\lambda$.

	$\frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}$	$\frac{\lambda}{\delta\lambda}$
Stufengitter		
30 Stufen 1 cm	30	300000
Reflexion		1200000
Lummer-Gehrcke		
5 mm	17	340000
10 mm		680000
Perot-Fabry		
Reflexionsvermögen 93		
5 mm Abstand	40	800000
10 mm Abstand		1600000
Multiplex[1])		
10 und 5,9 mm	200	2400000
28,6 und 16,8 mm		6900000

Experimentell wurde das Auflösungsvermögen mit der Linie Hg 5461 geprüft. Die Linie ist infolge der verschiedenen Trabantenabstände bekanntlich ein geeignetes Testobjekt. Bei zwei Stufengittern der Firma Halle Nachfolger, eins in Durchsicht, das zweite bei Reflexion, ist das theoretische Auflösungsvermögen erreicht worden. Bei verschiedenen Lummer-Gehrcke-Platten wurde auch das theoretische Auflösungsvermögen erzielt. Es zeigte sich aber wieder wie bei den Untersuchungen von P. P. Koch am Fuße der Intensitätskurve nach langen Wellen zu eine Verbreiterung. Bei einem Perot-Fabry-Etalon von 10 mm Abstand erreichten wir ein Auflösungsvermögen von über 1 Million. Es geht dies aus der deutlichen Trennung der Trabanten der Hauptlinie unter Berücksichtigung des Dopplereffektes hervor. Daß die theoretische Auflösung voll erreicht war, wagen wir nicht zu behaupten. Vorbedingung dafür ist die Planparallelität der Luftplatte auf $^1/_{80}$ Wellen-

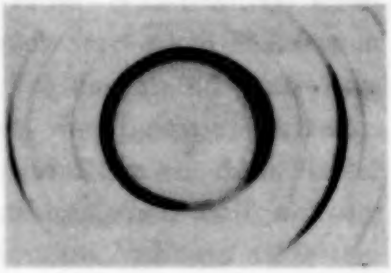


Fig. 6. Hauptliniengruppe von Hg 5461.

[1]) Die Firma Halle Nachfolger bringt Plattensätze von z. B. 3,65, 6, 10,20, 17,34, 29,47 mm in den Handel; zu den Platten wird eine passende optische Bank hergestellt; die Platten können in Fassungen geliefert werden und sind dann auf der optischen Bank leicht auswechselbar. Je zwei der obigen Platten bilden einen Multiplexsatz.

länge. Die Anforderung an die Planparallelität der Platten beim Multiplex ist nicht größer, sondern kleiner als beim Perot-Fabry. Für die oben angegebenen Auflösungen wird nur eine Planparallelität von $^1/_{60}$ Wellenlänge erfordert. Es liegt dieses daran, daß die einzelnen Flächen mit Spiegeln von einem kleineren Reflexionsvermögen als beim Perot-Fabry ausgestattet werden.

Als Beispiel für die Auflösung eines Multiplex geben wir eine Aufnahme der Linie von 5461 (Fig. 6) wieder[1]). Die Dicke der Quarzplatten betrug 28,6 und 16,8 mm. Die Linie wurde in der positiven Säule einer ungekühlten Argon-Quecksilberlampe bei einer Stromstärke von 50 mA erzeugt. Die Achse der positiven Säule stand quer zum Spalt. Man sieht die in Fig. 3 nicht aufgelöste Hauptlinie klar in die bekannten Trabanten aufgelöst. Aus der Schärfe der Linien ist auf eine Auflösung von 5 Millionen zu schließen. Das Dispersionsgebiet entspricht etwa 8,9 mm Perot-Fabry.

---

[1]) L. A. Sommer (ZS. f. Phys. **75**, 134, 1932) hat nach einer Demonstration unserer Aufnahme in der Gesellschaft für technische Physik erkannt, daß man für die Feinanalyse dieser Linie derartige Aufnahmen benutzen muß. Die Diskussion über diesen Gegenstand dürfte jedoch noch nicht abgeschlossen sein.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVIII.

Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen[1]).

Von **W. Meissner** und **K. Steiner** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1932.)

Theoretische Grundlagen. Versuchsanordnung. Gang der Messungen und Ergebnisse.

Einleitung. Für das Verständnis der Supraleitfähigkeit von Metallen ist die Frage wesentlich, ob die den supraleitenden Strom tragenden Elektronen freie Elektronen sind, oder ob sie sich in Bahnen bewegen, die mehr oder weniger fest mit dem Atomverband gekoppelt sind [de Haas, Einstein u. a.[2])]. Befindet sich ein Metall im supraleitenden Zustand, so erfahren die Elektronen als Träger des Stromes beim Hindurchgehen durch das supraleitende Metall keinen Widerstand. Sind freie Elektronen die Träger dieses Stromes, so könnte das Fehlen eines Widerstandes nicht nur für die freien Leitungselektronen, sondern auch für äußere Elektronen gelten, die mit einer solchen Geschwindigkeit auf das Metall auftreffen, daß ihre Geschwindigkeit im Metall derjenigen der Leitungselektronen ungefähr gleichkommt. Die äußeren Elektronen könnten dann unter Umständen ungehindert durch das Metall hindurchgehen und auf der anderen Seite wieder mit geringer Geschwindigkeit ins Vakuum austreten.

Schnelle Elektronen gehen nach Versuchen von McLennan, McLeod und Wilhelm[3]) durch eine supraleitende Folie nicht hindurch, wie zu erwarten war. Es fragt sich, ob es möglich ist, von außen Elektronen mit der gewünschten geringen Geschwindigkeit in das Metall eintreten zu lassen.

---

[1]) Vorgetragen von W. Meissner in der Sitzung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 4. März 1932.

[2]) W. J. de Haas, Proc. Amsterdam **22**, 1110, 1914; Journ. de phys. et le Radium (6) **9**, 265, 1928; Metallwirtschaft **9**, 149, 1930.; A. Einstein, Gedenkbuch für Kamerlingh Onnes, Leiden 1922, S. 429. Vgl. auch die kürzlich erschienene wellenmechanische Theorie der Supraleitfähigkeit von R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932.

[3]) J. C. Mc Lennan, J. H. Mc Leod, J. V. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada **23**, 269, 1929.

Die mittlere Geschwindigkeit der Leitungselektronen im Metall ist nach der klassischen Drude-Lorentzschen Theorie des Elektronengases temperaturabhängig und beträgt bei 3° abs. etwa $9{,}6 \cdot 10^5$ cm/sec. Diese Geschwindigkeit entspricht einer durchlaufenen Spannung von $2{,}6 \cdot 10^{-4}$ Volt. Nach der Pauli-Sommerfeldschen Elektronentheorie[1]) bei der die Fermi-Diracsche Statistik auf das Elektronengas angewendet wird, ist dieses entartet. Die Geschwindigkeit der Elektronen ist im wesentlichen temperaturunabhängig. Ihre mittlere Geschwindigkeit entspricht für Zinn etwa 2,4 Volt, wenn ein freies Elektron pro Atom angenommen wird. Die Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Zustandes nach Sommerfeld ist in Fig. 1 wiedergegeben, in der die Geschwindigkeit v als Abszisse und die Verteilungsfunktion f (eine der Anzahl der Elektronen mit der Geschwindigkeit v proportionale Größe) als Ordinate aufgetragen ist. Bei $T = 0$ hat die Verteilungsfunktion die gestrichelt gezeichnete rechteckige Form[2]) mit dem steilen Abfall bei

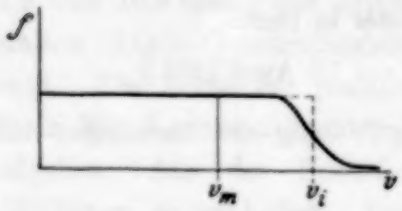


Fig. 1. Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen nach Sommerfeld.

$$v_i = \sqrt{\tfrac{5}{3}}\, v_m.$$

Bei höheren Temperaturen sind auch Geschwindigkeiten größer als v_i vorhanden. v_i entspricht für Zinn etwa 4,03 Volt.

Die Art des Abfalls der Verteilungsfunktion wird wesentlich beeinflußt durch den Einfluß der Restionen, den die Sommerfeldsche Theorie nicht berücksichtigt. Nach Bloch[3]), Peierls[4]) und Nordheim[5]) bewirken die Restionen außerdem eine Verkleinerung von v_i.

Man weiß also nichts Sicheres über die im Inneren des Metalls vorkommenden Geschwindigkeiten der den Strom tragenden Elektronen, insbesondere nicht, wieviel Elektronen mit einer größeren Geschwindigkeit als v_i im Inneren vorhanden sind.

Von außen auf ein Metall auftreffende Elektronen werden nun beim Eintreten in dieses durch den Potentialsprung an der Oberfläche beschleunigt. Dieser Potentialsprung hängt eng mit der beim Richardsoneffekt auftretenden Austrittsarbeit zusammen, die sich nach Sommerfeld als Differenz $W_a - W_i$ darstellt. W_i, die „innere Austrittsarbeit", ist die der oben

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 18, 1928.
[2]) Vgl. L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929.
[3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928; **59**, 208, 1930.
[4]) R. Peierls, Ann. d. Phys. (5) **4**, 121, 1930.
[5]) L. Nordheim, ebenda (5) **9**, 607, 1931; Formel (2,04).

benutzten Geschwindigkeit v_i entsprechende Energie. W_a ist die beim Austritt aus der Metalloberfläche oder kurz nachher vom Elektron mit der Ladung $-\varepsilon$ zu leistende Arbeit. W_a/ε ist mit dem inneren Gitterpotential V_0 identisch, das nach der Betheschen Theorie[1]) der Elektronenbeugung an Kristallen für den Brechungsindex verantwortlich ist und aus diesem berechnet werden kann.

An einer Metalloberfläche hat man demnach folgenden Vorgang, wenn auf sie von außen ein Elektron der Geschwindigkeit v_a auftrifft (vgl. Fig. 2): Das von links kommende Elektron mit der Ladung $-\varepsilon$ durchläuft zuerst eine Grenzschicht AB und erfährt dabei eine Beschleunigung entsprechend der „äußeren Austrittsarbeit" W_a. Dann erst tritt es in das Metall ein, trifft mit den Metallatomen und Leitungselektronen zusammen und tauscht eventuell seine Energie mit diesen aus, so daß seine Geschwindigkeit verringert wird. Die Energie, mit der die von außen auftreffenden Elektronen ins Metallinnere eintreten, ist jedenfalls um $W_a - W_i$ größer als W_i, selbst wenn die Auftreffgeschwindigkeit v_a Null ist.

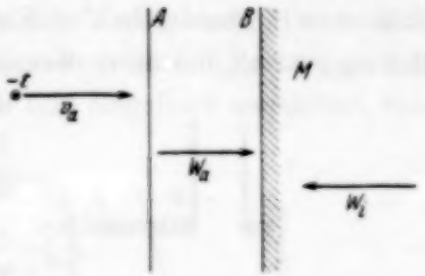


Fig. 2. Arbeitsleistung beim Eintritt eines Elektrons in das Metall.

Es kommt also darauf an, ob $W_a - W_i$ so klein ist, daß die ins Innere eintretenden Elektronen noch eine so kleine Geschwindigkeit haben, wie sie den den Supraleitstrom tragenden Elektronen zum Teil zukommt. Bei tiefen Temperaturen liegen keine Messungen für $W_a - W_i$ vor; doch lassen unsere Messungen eine Bestimmung dieser Größe zu, wie später gezeigt wird.

Durch Zusammenstöße mit Metallatomen oder Leitungselektronen sollte ein Hindurchgehen der von außen auftreffenden Elektronen durch das Metall nicht gehindert werden. Denn die Versuche über die Supraleitfähigkeit, besonders Versuche von Kamerlingh Onnes[2]) zeigen gerade, daß die den Supraleitstrom tragenden Elektronen eine Vorzugsrichtung der Geschwindigkeit, die sie im supraleitenden Metall einmal haben, auch behalten.

Ein Hindurchgehen könnte vielleicht durch Reflexion der Elektronen beeinträchtigt werden. Über die Größe der Reflexion langsamer Elektronen

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. (4) **87**, 55, 1928.
[2]) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 50a, 1924.

beim Eintritt und Austritt aus dem Metall weiß man nichts Sicheres, wenn auch eine Theorie von Nordheim[1]) entwickelt ist.

Nach allem konnte man über den Ausgang des anzustellenden Versuches keine sicheren Voraussagen machen.

Versuchsanordnung. Von einer Glühkathode wurden Elektronen ausgesandt, die durch ein beschleunigendes Feld zwischen Kathode und Anode und eine Gegenspannung zwischen Anode und einer Zinnfolie die gewünschte Geschwindigkeit erhielten. Hinter der Folie war eine Elektrode mit positivem Potential gegen die Zinnfolie angeordnet zum Nachweis der durch die Folie etwa hindurchgehenden Elektronen. Die Zinnfolie wurde mit flüssigem Helium gekühlt, das unter vermindertem Druck siedete. Durch Erniedrigung des Heliumdampfdrucks konnte die Zinnfolie in den supraleitenden Zustand gebracht werden. Durch Dampfdruckerhöhung konnte dieser später wieder aufgehoben werden.

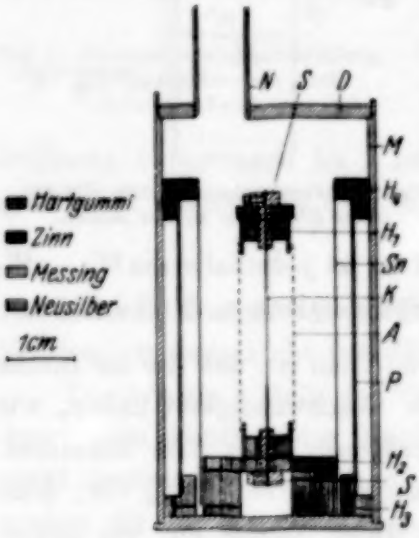


Fig. 3.
Schnitt durch die Elektronenröhre.

Die für die Messungen bei tiefen Temperaturen verwendete Elektronenröhre war zylindrisch angeordnet und ist in Fig. 3 wiedergegeben. In ein Messinggehäuse (M) mit hart aufgelötetem Boden wurde die zylindrisch geformte Zinnfolie (Sn) mit Zinn-Blei-Weichlot eingelötet. Koaxial zu der Folie war die Anode A angeordnet und in der Achse des Zylinders die Oxydkathode (K). Die Anode aus Messingdrahtnetz war von der Kathode und von der Zinnfolie durch Hartgummischeiben (H_1 und H_2) isoliert, die in die Anode eingesteckt waren. Die Oxydkathode bestand aus einem 0,05 mm dicken, etwa 12 mm langen Platinfaden, der oben und unten an 0,2 mm dicke Platindrähte angeschweißt war. Diese waren in axial durchbohrte Schrauben (S) festgeklemmt, die in die Hartgummischeiben H_1 und H_2 eingeschraubt waren. Zur Erneuerung der Kathode konnten so Kathode und Anode zusammen leicht herausgenommen werden. Die Oxydschicht der Kathode wurde durch elektrisches Erhitzen von Bariumnitrat und Strontiumnitrat hergestellt, das fein gepulvert und in Paraffin auf-

[1]) L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929.

geschwemmt auf den Platindraht aufgetragen wurde[1]). Bei den letzten Versuchen wurde nur Strontiumoxyd verwendet. Die Kathode wurde in Wasserstoffgas von etwa 100 mm Hg Druck vor den Messungen geglüht, um das Emissionsvermögen zu erhöhen. Als Auffangeelektrode für Elektronen, die etwa durch die Zinnfolie hindurchgehen, diente ein Messingzylinder (P), der durch einen Hartgummiring (H_3) isoliert war. Zum Schutz gegen Streuelektronen, die oben an der Zinnfolie vorbeifliegen konnten, war der Hartgummiring (H_4) angebracht, der gegen die Zinnfolie und gegen das Gehäuse dicht anlag. Die Strom- und Spannungsdrähte zur Widerstandsmessung waren an der Zinnfolie angelötet. Das Gehäuse der Elektronenröhre wurde an den Deckel (D) mit Woodmetall vakuumdicht angelötet. In den Deckel war ein dünnes Neusilberrohr (N) hart eingelötet, das an die Glasleitung zur Diffusionspumpe mit Siegellack angekittet war.

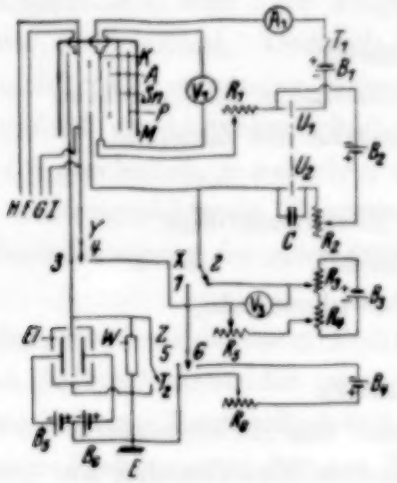


Fig. 4. Schaltschema.

Das Elektronenrohr befand sich in einem Dewargefäß für flüssiges Helium, das neben dem Heliumverflüssiger angebracht war, so daß das flüssige Helium direkt aus dem Verflüssiger in das Gefäß übergehebert werden konnte. Durch den Deckel dieses Gefäßes war das Neusilberrohr N der Elektronenröhre gummiisoliert und vakuumdicht durchgeführt. Die Anordnung des Heliumgefäßes beim Verflüssiger und das Überhebern des flüssigen Heliums wurde von W. Meissner schon früher beschrieben[2]). Die Strom- und Spannungsdrähte waren durch das Neusilberrohr N und ein T-Stück der Glasleitung geführt und hier mit Siegellack eingekittet.

[1]) H. D. Arnold, Phys. Rev. **16**, 70, 1920 (E. v. Angerer, Techn. Kunstgriffe. Braunschweig 1928. S. 54.)

[2]) W. Meissner, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **66**, 486, 1930.

Sie waren zweimal mit Seide umsponnen und zum Teil mit dünnem Isolierrohr umgeben. An der Kittstelle wurde die Seidenisolation der Drähte entfernt, damit die Durchführung vakuumdicht war.

Die elektrische Anordnung ist durch Fig. 4 gegeben. Es ist:

A = Anode,
A_1 = Amperemeter,
B_1 = Akkumulatorenbatterie für Heizspannung: 6 Volt,
B_2 = „ „ Anodenspannung: 10 Volt,
B_3 = „ „ Gegenspannung: 10 Volt,
B_4 = „ „ Elektrodenspannung: 10 Volt,
B_5 und B_6 = Akkumulatorenbatterie für Schneidenspannung des Elektrometers $\pm$ 40 Volt,
C = Glimmerkondensator 1 μF,
E = Erdpotential,
El = Saitenelektrometer,
G und F = Potentialdrähte der Zinnfolie,
H und I = Stromstärke der Zinnfolie,
K = Kathode,
M = Gehäuse der Elektronenröhre,
P = Auffangeelektrode,
R_1 bis R_6 = Schiebewiderstände,
Sn = Zinnfolie,
T_1 = Heizstromschalter,
T_2 = Erdungsschlüssel des Elektrometers,
U_1 und U_2 = rotierende Unterbrecher auf gemeinsamer Achse,
V_1 und V_3 = Voltmeter,
W = Ableitwiderstand von $3 \cdot 10^{11}\,\Omega$,
X, Y, Z = Umschalter.

Die rotierenden Unterbrecher U_1 und U_2 waren auf einer gemeinsamen Achse montiert und nach dem Vorgang von Schottky[1]) und Jones[2]) so eingestellt, daß der Heizstrom nur dann eingeschaltet war, wenn zwischen der Kathode und Anode keine Spannung lag, d. h. U_2 unterbrochen war. Die Gegenspannung B_3 von 8 bis 12 Volt lag dauernd zwischen Anode und Zinnfolie. Der Schalter X wurde nur dann auf 1 geschaltet, wenn der Emissionsstrom ohne Gegenspannung B_3 gemessen werden sollte. Durch die obige Kopplung des Heizstroms und der Anodenspannung wurde er-

[1]) W. Schottky, Ann. d. Phys. (4) **44**, 1011, 1914.
[2]) J. H. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 734, 1922/23.

reicht, daß die Kathode so lange konstantes Potential hatte und das Magnetfeld des Heizstroms wegfiel, als die Anode mit der Anodenbatterie von 8 bis 12 Volt verbunden war. Wurde diese Verbindung (U_2) unterbrochen und der Heizstrom der Glühkathode geschlossen (U_1), so bewirkte das Gegenfeld B_3, daß die Elektronen nicht zur Zinnfolie gelangten. Durch die Unterbrecher wurde der Strom etwa 500mal in der Sekunde unterbrochen. Dies reicht gut aus, um Temperaturschwankungen im Glühfaden zu vermeiden. Die durch U_2 bewirkten Schwankungen des Elektronenstroms werden infolge der mehrere Sekunden betragenden Einstelldauer des Elektrometers und der verhältnismäßig hohen Kapazität der Zuleitungen von 100 cm nicht wahrgenommen. Es wird der zeitliche Mittelwert gemessen. Die am rotierenden Unterbrecher auftretende Reibungselektrizität war für den Heizstrom nicht störend, im Anodenkreis wurde sie durch eine große Kapazität C von 1 μF aufgenommen, die jedesmal, wenn U_2 geschlossen war, sich entlud. Dadurch trat am Kondensator C nur ein sehr kleines, nicht mehr störendes Potential auf, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. Die Schalter Y und Z wurden auf 3 und 5 bzw. auf 4 und 6 geschaltet, je nachdem der Elektronenstrom zur Zinnfolie Sn bzw. zur Auffangeelektrode P gemessen werden sollte. Die Batterie B_4 dient zur Beschleunigung der etwa durch Sn hindurchtretenden Elektronen.

Die Elektronenströme wurden mit einem Pohlschen, später mit einem Lutz-Edelmannschen Saitenelektrometer gemessen. Das Elektrometer wurde in Saitenschaltung bei einer Empfindlichkeit von 0,01 Volt/Skalenteil verwendet. Parallel zum Elektrometer lag ein Hochohmwiderstand von $3 \cdot 10^{11}\,\Omega$. Der zur Zinnfolie und der zum Auffangezylinder P fließende Elektronenstrom konnte durch Umlegen der Schalter Y und Z kurz nacheinander gemessen werden.

Bei der Konstruktion der Elektronenröhre mußte besonders die kleine Verdampfungswärme ($q = 0{,}6$ cal/cm^3) des flüssigen Heliums berücksichtigt werden. Das Neusilberrohr N und die Zuleitungsdrähte waren möglichst dünn gehalten. Außerdem durfte durch die Glühkathode nicht zuviel Wärme erzeugt werden, da diese durch Strahlung und Leitung vollständig vom flüssigen Helium aufgenommen wurde. Es kam deshalb nur eine Oxydkathode in Betracht, für die eine niedrigere Glühtemperatur genügt wie bei einer Wolframkathode von gleichem Emissionsvermögen. Das Vakuum wurde durch eine Gaedediffusionspumpe erzeugt und mit einem McLeod-Manometer gemessen; der Druck war stets kleiner als 10^{-5} mm Hg. Bei der Temperatur des flüssigen Heliums war das Vakuum

natürlich sehr gut (Klebevakuum im McLeod), da alle etwa noch vorhandenen Gase kondensiert wurden und keinen merklichen Dampfdruck mehr hatten.

Die Zinnfolien wurden aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt, das von W. Meissner schon früher untersucht wurde[1]). Die erste Folie wurde direkt mit der Stahlwalze, die zweite Folie zwischen Zeichenkarton auf 0,1 mm Dicke ausgewalzt, dann zurechtgeschnitten, zylindrisch geformt und mit einem Punktschweißer zusammengeschweißt. Bei dem Einlöten der Folie wurde besonders darauf geachtet, daß die Temperatur nicht zu hoch stieg, um ein Diffundieren des Bleies aus dem Lot in die Folie zu vermeiden. Woodmetall ist zum Einlöten ungeeignet, da es zu schnell in das Zinn diffundiert. Die Folie wurde in Benzol, Alkohol, Äther ausgewaschen und mehrere Stunden in reinem Alkohol ausgekocht, um die beim Walzen an der Oberfläche haften gebliebenen Verunreinigungen zu entfernen und um die Folie zu tempern.

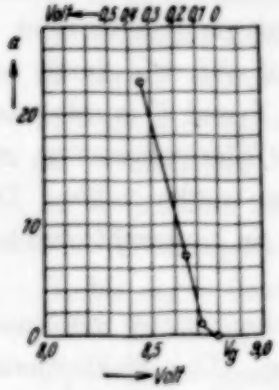


Fig. 5. Elektronenstrom zur Zinnfolie als Funktion der Gegenspannung. (Anodenspannnng 10 Volt).

Der elektrische Widerstand der Zinnfolie und das Eintreten der Supraleitfähigkeit wurden mit einem Diesselhorstschen Kompensatiosapparat bestimmt, wozu die vier Drähte *F, G, H, I* dienten.

Gang der Messungen und Ergebnisse. Während der Messungen war die Elektronenröhre dauernd mit der Pumpe verbunden. Der zur Zinnfolie fließende Elektronenstrom wurde bei konstanter Anodenspannung in Abhängigkeit von der zwischen der Anode und der Folie liegenden Gegenspannung oberhalb und unterhalb des Widerstandssprungpunktes der Zinnfolie gemessen. Eine solche Kurve zeigt Fig. 5. Als Abszisse ist die Gegenspannung Vg aufgetragen, als Ordinate der Elektrometerausschlag (a), der dem zur Zinnfolie fließenden Elektronenstrom proportional ist. Die Anodenspannung betrug 10 Volt. Am oberen Rande von Fig. 5 ist die der Maximalgeschwindigkeit der Elektronen beim Auftreffen auf die Zinnfolie entsprechende Voltzahl aufgetragen, die von dem Punkt an gerechnet wurde, wo die Kurve in die Abszisse einmündet.

Aus solchen Kurven läßt sich die Kontaktpotentialdifferenz (K. P. D). zwischen Sr O (bzw. Sr) und Sn bestimmen als Differenz zwischen der Anodenspannung (10 Volt) und dem Gegenspannungswert, bei welchem

[1]) W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 689, 1925.

die Kurve in die Abszisse einmündet (8,8 Volt). Zu der Anodenspannung ist die der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen aus der Oxydkathode entsprechende Spannung (für 1200° abs. etwa 0,1 Volt) zuzuzählen. Die Kontaktpotentialdifferenz V_K zwischen zwei Metallen entspricht andererseits der Differenz der effektiven Austrittsarbeiten $W_a - W_i$, wie von Eckart[1]) gezeigt wurde. Man hat also

$$(W_a - W_i)_2 = (W_a - W_i)_1 + \varepsilon V_K,$$

wenn sich der Index 1 auf die Oxydkathode, der Index 2 auf die Zinnfolie bezieht. Die effektive Austrittsarbeit $(W_a - W_i)$ für die Oxydkathode wurde aus Sättigungsstrommessungen von Espe[2]) ermittelt, und die effektive Austrittsarbeit für die Zinnfolie ist nach obiger Formel zu berechnen.

Für die Zinnfolie im supraleitenden Zustand ergab sich als K. P. D. gegen die Kathode, die mit SrO bedeckt war, der Wert von 1,3 Volt. Für SrO ist der Wert von $\frac{1}{\varepsilon}(W_a - W_i)$ nach Espe 1,27 Volt, so daß sich für die supraleitende Zinnfolie $\frac{1}{\varepsilon}(W_a - W_i) = 2{,}57$ Volt ergibt. Dicht oberhalb des Sprungpunktes (Temperatur des flüssigen Heliums 4,2° abs.) ergab sich in entsprechender Weise als Wert von $\frac{1}{\varepsilon}(W_a - W_i)$ für die Zinnfolie etwa 1,9 Volt. Mit Rücksicht auf die mögliche Verunreinigung der Zinnoberfläche halten wir die Differenz beider Werte aber nicht für so gesichert, daß wir einen Sprung der Austrittsarbeit beim Eintritt der Supraleitfähigkeit behaupten möchten.

Aus dem Photoeffekt folgt für sehr reines Zinn nach Messungen von Goetz[3]) bei 20 bis 100° C der Wert 4,5 Volt von $\frac{W_a - W_i}{\varepsilon}$, also fast das Doppelte von dem, was wir in tiefen Temperaturen fanden. Wir möchten nicht glauben, daß der Unterschied wesentlich auf den Einfluß der Temperatur zurückzuführen ist. Vielmehr dürfte er hauptsächlich auf oberflächlichen Verunreinigungen unserer Folie, die ja nicht so weitgehend wie bei Goetz rein gehalten werden konnte, beruhen. Insbesondere erscheint es auch möglich, daß von der Oxydkathode Strontium- oder Bariumteilchen auf das Zinn gelangt sind. Auf jeden Fall aber haben wir gerade die Größe gemessen, die wir brauchen, um die Geschwindigkeit der auffallenden Elektronen im Inneren der Folie zu beurteilen.

---

[1]) C. Eckart, ZS. f. Phys. **47**, 38, 1928.
[2]) W. Espe, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konz. **5**, Heft 3, S. 48, 1927.
[3]) A. Goetz, ZS. f. Phys. **53**, 494, 1929.

Am Sprungpunkt des Bleies fanden Mc Lennan, Hunter und McLeod[1]) keine anomale Änderung des Photostromes. Man kann auch hieraus schließen, daß die Austrittsarbeit am Sprungpunkt keine Unstetigkeit aufweist.

Der Sprungpunkt wurde bei uns mit Hilfe der an die Zinnfolie gelöteten Potentialdrähte festgestellt. Er lag bei einer Temperatur des Heiumbades (aus dem Dampfdruck bestimmt) von etwa 3,1° abs., während der normale Sprungpunkt 3,7° abs. ist. Offenbar hatte die Zinnfolie wegen der Strahlung der Oxydkathode eine etwas höhere Temperatur als das flüssige Helium.

Nach der Messung des zur Zinnfolie fließenden Elektronenstroms wurde umgeschaltet, so daß nur die zur Elektrode P fließenden Elektronen gemessen wurden, die etwa die Zinnfolie durchsetzt haben. Zwischen Zinnfolie und der Elektrode P lagen, wie schon oben erwähnt, 10 Volt beschleunigende Spannung. Bei einer Meßreihe wurde so verfahren, daß bei verschiedenen Gegenspannungen zuerst der Elektronenstrom zur Zinnfolie, dann der Elektronenstrom zur Elektrode P und zum Schluß nochmals der Elektronenstrom zur Zinnfolie gemessen wurde. Dadurch wurde die Konstanz der Elektronenemission geprüft und die Elektronenstromstärke zur Zinnfolie während der zweiten Messung als Mittel aus der ersten und letzten Messung gewonnen. Diese Messungen wurden nur mit der Folie II und bei 2,45° abs. des flüssigen Heliums durchgeführt. Die Zinnfolie befand sich dabei im supraleitenden Zustand. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Versuchsergebnisse mit einer supraleitenden Zinnfolie.
Versuchstemperatur 2,45° *abs.* Sr O-*Kathode.*

V_a Volt	i_{Sn} Skt.	i_P Skt.	$\left(V_a + \frac{1}{e} W_a\right)$ Volt	V_a Volt	i_{Sn} Skt.	i_P Skt.	$\left(V_a + \frac{1}{e} W_a\right)$ Volt
0,8	—	0	7,4	— 0,2	0	—	—
0,33	23,0	—	—	0,1	—	0	6,7
0,30	—	0	6,9	0,2	—	0	6,8
0,15	7,2	—	—	0,3	—	0	6,9
0,10	—	0	6,7	0,4	—	0	7,0
0,08	1,0	—	—	0,08	16,0	—	—
0,00	0	—	—	0,4	—	0	7,0

Die Tabelle enthält in der 1. Spalte die der maximalen Geschwindigkeit v_a der Elektronen beim Auftreffen auf die Zinnfolie entsprechende

[1]) J. C. McLennan, R. G. Hunter, J. H. McLeod, Trans. Roy. Soc. Canada 3, 24, 1930.

Voltzahl V_a, in Spalte 2 den Elektrometerausschlag i_{Sn} in beliebigen Skalenteilen, der dem zur Zinnfolie fließenden Elektronenstrom proportional ist, in Spalte 3 den dem Elektronenstrom zur Elektrode P proportionalen Elektrometerausschlag i_P.

Um die Energie der von außen auftreffenden Elektronen im Innern des Metalls zu berechnen, ist zu dem in Tabelle 1, Spalte 1 angegebenen Wert V_a die der „äußeren Austrittsarbeit" entsprechende Voltzahl W_a/ε zu addieren, wie oben gezeigt wurde. Aus der effektiven Austrittsarbeit $(W_a - W_i)$ erhält man W_a durch Addition von W_i, wobei für W_i/ε die der kritischen Energie der Leitungselektronen entsprechende Voltzahl zu setzen ist, also für Zinn bei Zugrundelegung der Sommerfeldschen Theorie und eines freien Elektrons pro Atom $\frac{W_i}{\varepsilon} = 4{,}0$ Volt. Man erhält so für $\frac{W_a}{\varepsilon}$ für die Zinnfolie II aus dem früher angegebenen Wert von $\frac{1}{\varepsilon}(W_a - W_i)$ und obigem Wert von W_i/ε bei 2,4° abs. des flüssigen Heliums:

$$\frac{W_a}{\varepsilon} = 2{,}6 + 4{,}0 = 6{,}6 \text{ Volt}.$$

Die der Geschwindigkeit der äußeren Elektronen nach ihrem Eintreten in das Metallinnere entsprechende Voltzahl $\left(V_a + \frac{W_a}{\varepsilon}\right)$ ist in Tabelle 1, Spalte 4 angegeben.

Aus Tabelle 1, Spalte 3, 1 und 4 ergibt sich einwandfrei, daß von außen auftreffende langsame Elektronen von einer supraleitenden Zinnfolie nicht hindurchgelassen werden. Mit Rücksicht auf das in der Einleitung Dargelegte kann allerdings nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß eine größere Zahl von freien, den Strom tragenden Elektronen im Innern des Metalls eine gleich große Geschwindigkeit besitzt wie die ins Innere des Metalls von außen hineingebrachten Elektronen. Einen sicheren Beweis dafür, daß der supraleitende Strom nicht von freien Elektronen getragen wird, bilden also die vorliegenden Messungen nicht; doch dürften sie schon insofern wertvoll für die Theorie sein, als sie zeigen, daß verhältnismäßig langsame freie Elektronen sich nicht mehr ungehindert im supraleitenden Metall bewegen. Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß umgekehrt nach Versuchen von Holm und Meissner[1]) supraleitende Kontakte sogar zwischen zwei *verschiedenen*, nicht verschweißten Supraleitern möglich sind, was einen weiteren Anhalt betreffs des Wesens der Supraleitfähigkeit

[1]) R. Holm u. W. Meissner, ZS. f. Phys. **74**, 715, 1932.

bietet. Nach der eingangs erwähnten Theorie der Supraleitfähigkeit von Schachenmeier kann man wohl verstehen, daß von außen kommende Elektronen nicht ungehindert durch das supraleitende Metall hindurchgehen.

Zusammenfassung. Es wurden Versuche angestellt, bei denen sehr langsame Elektronen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur auf eine Zinnfolie auffielen, um festzustellen, ob sie etwa durch die supraleitende Folie hindurchfliegen. Letzteres war nicht der Fall, obwohl eine Diskussion der Versuchsbedingungen ergab, daß die Geschwindigkeit der auftreffenden Elektronen nach ihrem Eintritt ins Metallinnere wahrscheinlich nicht größer war als die Geschwindigkeit, die die Leitungselektronen nach den neueren Theorien zum Teil haben können. Aus den Versuchsergebnissen läßt sich die effektive Austrittsarbeit $W_a - W_i$ berechnen. Es ergab sich für die ihr entsprechende Voltzahl etwa 2,6 Volt, wobei es aber zweifelhaft ist, ob diese Zahl sich auf eine vollkommen reine Zinnoberfläche bezieht.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem.)

Bildung, Nachweis und Absorption von langsamen Neutralstrahlen.

Von **H. Kallmann, W. Lasareff** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1932.)

Es wird eine Methode angegeben, langsame Neutralstrahlen homogener Geschwindigkeit (30 bis 800 Volt) durch Umladung zu erzeugen und ihre relative Intensität elektrometrisch zu messen. Hierzu wird die durch Neutralteilchen bewirkte Auslösung von Elektronen aus Metalloberflächen benutzt. Der Auslösekoeffizient wird in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit bestimmt und sein Absolutwert roh geschätzt. Es werden die Absorptionskurven von Argonstrahlen in einigen Gasen gemessen. Schließlich wird noch der Umladeprozeß in einigen Spezialfällen mit Hilfe dieser Neutralstrahlmethode studiert.

Die im folgenden beschriebenen Versuche über die Bildung und den Nachweis von Strahlen neutraler Teilchen gehen auf Untersuchungen zurück, die wir vor einiger Zeit über die Umladung positiver Ionen veröffentlicht haben[1]). Wir hatten damals gezeigt, daß langsame Ionen beim Durchgang durch ein verdünntes Gas den neutralen Gasatomen und Molekülen ein Elektron fortnehmen und als neutrale Teilchen mit praktisch unveränderter Geschwindigkeit weiterfliegen. Es findet also auch bei langsamen Ionen wie bei Kanalstrahlen eine Umladung statt, nur mit dem Unterschied, daß bei langsamen Ionen der Wirkungsquerschnitt des Elektronenaustausches erheblich größer ist als bei schnellen Kanalstrahlen, und daß der Wirkungsquerschnitt dann besonders groß ist, wenn die Ionisierungsenergie der neutralen Teilchen annähernd gleich der Neutralisierungsenergie des Ions ist. Wir hatten auf diese Resonanz bei der Umladung im wesentlichen nur aus der selektiven Absorption der Ionenstrahlen in verschiedenen Gasen geschlossen. Daß es sich bei diesen Versuchen wirklich um Umladungsvorgänge handelt, haben wir später durch direkten Nachweis der bei der Umladung entstehenden langsamen Ionen bestätigt[2]). Wir haben nunmehr auch die beim Elektronenaustausch entstehenden neutralen Teilchen untersucht und auch von dieser Seite her den Umladevorgang studiert. Hiermit beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

Wir haben zunächst eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet mit genügender Intensität Neutralteilchen bestimmter Masse und einheit-

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.
[2]) H. Kallmann u. B. Rosen, ebenda **64**, 806, 1930.

licher Geschwindigkeit zu erzeugen, und die gleichzeitig einen bequemen Nachweis auch langsamer Neutralteilchen, von 100 Volt Geschwindigkeit und weniger, erlaubte.

Wir haben mit dieser Anordnung zunächst die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Umladung und der Elektronenauslösung durch Neutralteilchen untersucht. Wir haben sodann die Absorption von Neutralteilchen in Gasen gemessen, und zwar haben wir die Absorption von Argonatomen in Argon und in Wasserstoff gemessen. Schließlich haben wir noch einige spezielle Umladungsfälle mit unserer Anordnung untersucht.

Versuchsanordnung.

Zum Nachweis der Neutralteilchen benutzten wir eine elektrische Methode. Es ist bekannt, daß positive Ionen auch von 100 Volt Geschwindigkeit und weniger beim Auftreffen auf eine Metallplatte Elektronen auslösen[1]). Neutrale Teilchen von gleicher Geschwindigkeit können infolge ihrer kinetischen Energie den gleichen Effekt hervorbringen. Wir haben daher zum Nachweis von Neutralteilchen diesen Elektronenauslösungseffekt benutzt[2]).

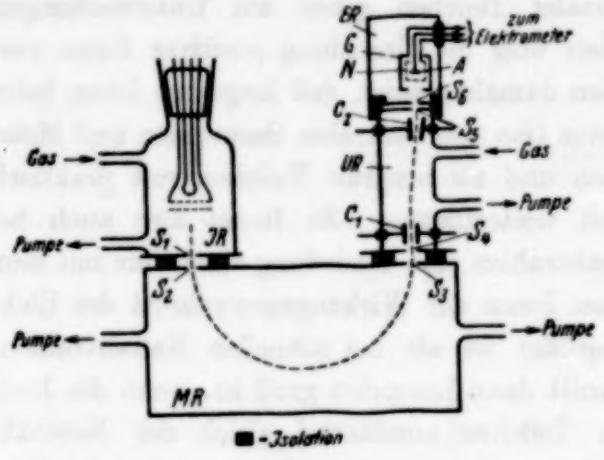


Fig. 1.

Die zur Bildung und zum Nachweis der Neutralteilchen verwendete Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. In dem Raume IR werden in bekannter Weise Ionen erzeugt. Diese werden zwischen S_1 und S_2 beschleunigt und durch ein Magnetfeld (im Raume MR) spektroskopiert. Es treten also in den Raum UR durch die Spalte S_3 und S_4 nur Ionen einer bestimmten Art und Geschwindigkeit ein. Dabei konnten zwischen S_3 und S_4 die Ionen noch beschleunigt oder verzögert werden. Beim Eintreten in den Raum UR durchlaufen die Ionen ein an dem Kondensator C_1 liegendes elektrisches Feld E_1, durch das sie ein wenig seitlich abgelenkt werden konnten. Durch die Spalte S_5 und S_6 können die Ionen dann zum Auffänger des Elektro-

[1]) Z. B. M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 631, 1931.
[2]) H. Kallmann u. B. Rosen, Naturwissenschaften **18**, 867, 1930.

meters gelangen. Damit die Ionen gerade durch S_5 hindurchgehen, mußte das Feld E_1 am Kondensator C_1 einen bestimmten Wert haben. Vor S_5 befand sich am Kondensator C_2 noch ein zweites elektrisches Querfeld E_2. Die Ablenkung des Ionenstrahls durch das Feld E_1 hatte folgenden Grund. Die Neutralteilchen bestimmter Geschwindigkeit werden dadurch erzeugt, daß man die Ionen zwischen S_4 und S_3 nochmals abbremst. Würde man die Blende S_5 und S_6 direkt über S_4 anordnen, so würde man auch Neutralteilchen, die im Magnetraum gebildet werden, also falsche Geschwindigkeit haben, mitmessen. Dies wurde durch die Ablenkung im Felde E_1 vermieden.

Diese Anordnung wurde folgendermaßen benutzt: Das Feld E_1 wurde so eingestellt, daß die Ionen durch den Spalt S_5 hindurchgingen. Auf dem Wege zwischen C_1 und C_2 konnten die abgelenkten Ionen umladen und neutrale Teilchen bilden, die praktisch in der Richtung des Ionenstrahles weiterflogen und also ebenfalls durch den Spalt S_5 hindurchtraten und auf den Elektrometerauffänger auftrafen. Der Druck im Raume UR konnte unabhängig vom Druck in der übrigen Apparatur verändert werden.

Die Messung ging so vor sich, daß zunächst die reine Ionenintensität am Elektrometer gemessen wurde. Der Auffänger A bestand aus einem Platin- oder Kupferblech, das von einem weitmaschigen dünndrähtigen Netz N umgeben war. Beide befanden sich in einem Gehäuse G. Zur Messung der reinen Ionenintensität wurden A, N und G miteinander verbunden, wirkten also wie ein Faradaykäfig. Legte man nun an den Kondensator C_2 ein genügend starkes Feld, so verschwand die Ionenintensität vollständig. Es kamen in den Faradaykäfig nur noch neutrale Teilchen. Diese wurden dann dadurch nachgewiesen, daß nur A mit dem Elektrometer verbunden wurde und N positiv gegen A aufgeladen war. In dieser letzteren Schaltung wurde also die reine Neutralstrahlintensität gemessen; allerdings nicht ihr absoluter Wert, da man nicht weiß, wieviel Elektronen pro Neutralteilchen bei bestimmter Geschwindigkeit desselben ausgelöst werden.

Nimmt man jetzt das Feld E_2 fort, so treffen Ionen und neutrale Teilchen auf den Auffänger A und man mißt jetzt die wahre Ionenintensität minus der reflektierten Ionen, aber plus der von den Ionen und neutralen Teilchen ausgelösten Elektronen.

Aus verschiedenen Messungen am Auffänger oder am Gehäuse allein bei geeigneten Gitterspannungen kann man dann den Reflexionskoeffizienten der Ionen und auch ihren Elektronenauslösungskoeffizienten bestimmen. Der Reflexionskoeffizient betrug höchstens 5%.

Um die Anordnung auszuprobieren, haben wir zunächst die reine Ionenintensität in Abhängigkeit von dem Felde E_1 gemessen (Fig. 2, obere

Kurve). Dann wurde E_1 auf maximale Ionenintensität eingestellt und die Intensität in Abhängigkeit von E_2 gemessen. Diese Messung gibt die gestrichelte Kurve der Fig. 3 wieder. Man sieht, daß die Ionenintensität praktisch bei $E_2 = 50$ Volt verschwunden ist. Nun wurde dieselbe Messung auf den Auffänger A mit positivem N wiederholt. Es wurden also jetzt Ionen plus von ihnen und von neutralen Teilchen ausgelöste Elektronen gemessen. Das Resultat zeigt die ausgezogene Kurve der Fig. 3. Man sieht deutlich, daß in diesem Falle auch bei großem E_2 die am Elektrometer gemessene Intensität nicht auf Null herabsinkt, sondern einen konstanten, von E_2 unabhängigen Wert annimmt. Diese Intensität rührt allein von den durch Neutralstrahlen ausgelösten Elektronen her.

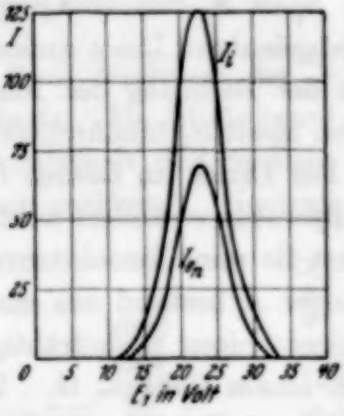


Fig. 2.

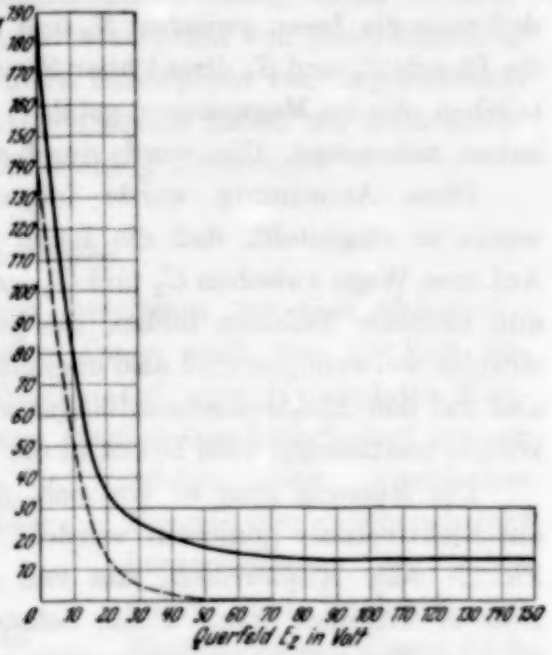


Fig. 3.

Meßergebnisse.

Wir haben zunächst untersucht, wie die Neutralstrahlintensität von der Richtung des ursprünglichen Ionenstrahles abhängt. Wenn der Umladeprozeß, wie es theoretisch zu erwarten ist, schon bei relativ großem Abstand zwischen dem schnell fliegenden Teilchen und dem ruhenden Gasatom vor sich geht, so sollte bei der Umladung nur sehr wenig kinetische Energie übertragen werden. Es müßten also die Neutralteilchen praktisch genau dieselbe Richtung haben wie die Ionen. Um zu sehen, wie weit dies erfüllt ist, haben wir die reine Ionenintensität und die reine Neutralstrahlintensität in Abhängigkeit vom Felde E_1 gemessen und gefunden (s. die Kurven in Fig. 2), daß sie praktisch parallel verlaufen.

Die Kurven der Fig. 2 sind mit 400 Volt-Argonionen aufgenommen worden. Man erhält aber dasselbe Ergebnis bei viel kleineren Geschwindigkeiten. Die Streuung der Neutralteilchen beim Umladeprozeß ist also sehr gering.

Die Messungen zeigen weiter, daß die Neutralteilchen bei uns nur nur im Gasraum entstanden und nicht von einer Neutralisation der Ionen an den Wänden der Apparatur herrühren. Eine solche Wirkung der Blende hätte sich in einer unsymmetrischen Form der Neutralstrahlintensitätskurve gegenüber der Ionenkurve bemerkbar machen müssen. Außerdem ist durch die Ablenkung im Felde E_1 und durch die Anordnung der Kondensatoren dafür gesorgt worden, daß keine an Wänden und Blenden gebildeten Neutralteilchen auf den Auffänger gelangten.

Geschwindigkeitsabhängigkeit der Umladung und der Elektronenauslösung.

Um uns zunächst ein Bild darüber zu verschaffen, wie der Elektronenauslösungskoeffizient der Neutralteilchen von der Geschwindigkeit abhängt, haben wir folgende Versuche gemacht. Wir haben eine bestimmte Ionenart bei verschiedenen Geschwindigkeiten bei konstantem Druck in UR umladen lassen und jeweils die wahre Ionenintensität und die allein durch Neutralstrahlen bedingte Elektronenemission gemessen. Die Kurven 1 und 2 der Fig. 4 geben diese Messungen mit H_2-Teilchen wieder. Man sieht ein starkes Absinken der Intensität mit abnehmender Geschwindigkeit. Das Verhältnis aber zwischen Neutralstrahlintensität und wahrer Ionenintensität ist annähernd konstant geblieben. Sie ist bei kleinen Geschwindigkeiten von 30 Volt etwas größer als bei 100 Volt. Diese Versuche sind mit H_2-Ionen ausgeführt worden. Mit Argonionen haben wir analoge Resultate erhalten.

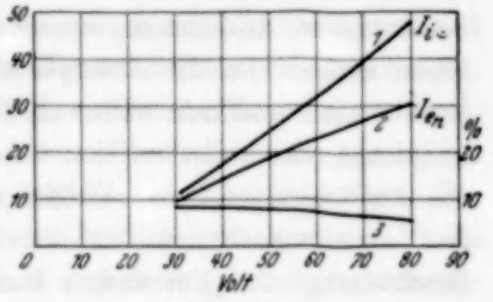


Fig. 4.

In diese Messungen gehen zwei Größen ein: einmal die Umladewahrscheinlichkeit, sodann der Elektronenauslösungskoeffizient der Neutralteilchen. Nun geht aus unseren Messungen mit Argonionen[1]) und noch genauer aus neueren Messungen von Wolf[2]) hervor, daß eine erhebliche Abhängigkeit der Umladewahrscheinlichkeit bis zu 30 Volt herab nicht vorhanden ist. Man kann also aus unseren Messungen schließen, daß der

[1]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930.
[2]) F. Wolf, ebenda **74**, 575, 1932.

Auslöseeffekt nicht allzusehr von der Geschwindigkeit abhängt. Bei höheren Geschwindigkeiten oberhalb 200 Volt wird der Auslösekoeffizient allerdings merklich größer.

Die Auslösung von Elektronen durch Neutralteilchen scheint also ähnlichen Gesetzen zu unterliegen wie die Auslösung durch Ionen. Auch dort findet man häufig bei kleineren Spannungen einen annähernd konstanten Auslöseeffekt und erst bei höheren Spannungen[1]) ein Ansteigen.

Allerdings gehen die Resultate verschiedener Autoren in dieser Hinsicht weitgehend auseinander[2]). Dies erklärt sich wahrscheinlich dadurch, daß der Auslösungskoeffizient sehr stark von der Art und der Vorbehandlung des Auffängers abhängt.

Unsere Versuche sind sowohl an gewöhnlichem wie an ausgeglühtem Kupfer ausgeführt worden.

Wir haben nun noch versucht, den absoluten Wert des Auslösekoeffizienten zu bestimmen. Man kann die Größenordnung desselben auf folgende Weise abschätzen. Wir haben bei verschiedenen Drucken die Ionenintensität und Neutralstrahlintensität eines bestimmten Ions bestimmter Geschwindigkeit gemessen. Aus der gemessenen Ionenintensität und den Apparatdimensionen kann man die Intensität der Ionen, die aus dem Kondensator C_1 heraustraten, berechnen, wenn man den Absorptionskoeffizienten der Ionen kennt. Da die Absorption der Ionen überwiegend auf Umladung beruht, kann man nun weiter auch angenähert die Zahl der Neutralteilchen berechnen, die zwischen den beiden Kondensatoren entstehen und auf den Auffänger gelangen. Größenordnungsmäßig ergab sich der auffallend große Auslösekoeffizient von ungefähr 50% für Argonatome von 400 Volt Geschwindigkeit. Für andere Ionen ergab sich der Auslösekoeffizient an unserem Auffänger nur zu etwa 20%.

Absorption von Atomstrahlen.

Wir haben nunmehr mit dieser Anordnung die Absorption von Atomen bestimmt. Die Versuche zeigten, daß die Absorption von Atomen wesentlich geringer ist als die Absorption der entsprechenden Ionen bei gleicher Geschwindigkeit. Das zeigt von neuem, daß die Absorption der Ionen im eigenen Gase im wesentlichen von der Umladung herrührt.

---

[1]) M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 631, 1931.

[2]) Vgl. z. B. W. J. Jackson, Phys. Rev. **30**, 473, 1927; W. Uyterhoven und M. C. Harington, ebenda **36**, 709, 1930.

Zur Absorptionsmessung wurde im Prinzip die Apparatur Fig. 1 mit folgendem Aufbau verwendet. An Stelle des Raumes ER wurde ein Aufbau angebracht, der in Fig. 5 wiedergegeben ist. Aus dem Spalt S_7 traten die Neutralstrahlen in den Absorptionsraum ein. Die Erzeugung der Neutralstrahlen geschah entweder im Gase im Raume UR oder an den Blendenrändern der Blende S_5, die zu diesem Zweck enger und tiefer gemacht worden war. Die Ionen wurden in diesem Falle durch ein Feld zwischen S_8 und S_5 ausgeschaltet.

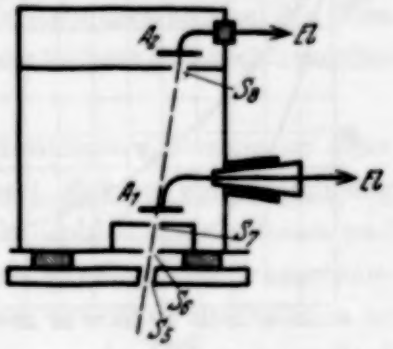


Fig. 5.

Oberhalb S_7 befand sich eine Metallplatte A_1, an der die Neutralteilchen durch Auslöseeffekt (S_7 positiv gegen A_1) gemessen wurden. Die Metallplatte A_1 konnte von außen durch einen Schliff fortgedreht werden. Dann konnten die Neutralteilchen den ganzen Raum durchfliegen, trafen schließlich auf den Spalt S_8, hinter dem sich wieder eine Metallplatte A_2 zur Messung der Neutralstrahlintensität befand. Der Spalt S_8 war von außen verschieblich angeordnet (auf der Fig. 5 nicht gezeichnet), damit man bei Messungen mit kleinem Druck erst einmal den Spalt S_8 auf das Maximum des Neutralstrahles einstellen konnte. Das Verhältnis der Neutralstrahlintensität I_2 auf den Auffänger A_2 zu der I_1 auf den Auffänger A_1 gibt in Abhängigkeit vom Druck direkt die Absorption des Neutralstrahles an. Dabei ist noch folgendes zu berücksichtigen: Der in den Absorptionsraum eintretende Neutralstrahl braucht von vornherein nicht völlig parallel zu sein. Man erkennt dies daran, daß bei verschwindendem Druck auch bei günstigster Stellung von S_8 die Intensität auf A_2 kleiner ist als auf A_1. Im allgemeinen war die Größe der Schlitze so gewählt, daß fast die ganze unten eintretende Neutralstrahlintensität auch von dem oberen Spalt aufgenommen wurde. Es genügte, zu diesem Zweck den oberen Spalt $2^1/_2$mal größer zu machen als den unteren.

Bezeichnet man I_2/I_1 mit Z und mit Z_0 den entsprechenden Wert bei sehr kleinem Druck, so ist angenähert $Z/Z_0 = e^{-Kpl}$. Dabei ist K der Absorptionskoeffizient des Neutralstrahles. Bei den ersten Messungen war Z_0 immer etwas kleiner als 1, bei der endgültigen Anordnung war die Ausblendung des Neutralstrahles verschärft worden, so daß tatsächlich $Z_0 \sim 1$ war. Die gemessenen Größen Z sind für Argon von 600 Volt Geschwindigkeit in Fig. 6 als Funktion des Druckes aufgetragen. Kurve 1 gibt die Absorption in Argon, Kurve 2 die von Argonteilchen in Wasserstoff

wieder. Die Kurven stellen angenähert e-Funktionen dar. Die Größe K für Argon beträgt 37 cm^2/cm^3, für Wasserstoff 14 cm^2/cm^3, bezogen auf 1 mm Quecksilberdruck.

Wie ist nun die gefundene Absorption zu erklären? Es kommen nur zwei Arten der Wechselwirkung zwischen den schnellen Teilchen und den ruhenden Gasatomen in Frage: Anregung und Ionisation oder bloße Streuung. Bewirkt das schnell fliegende Neutralteilchen eine Anregung oder Ionisation, ohne daß es dabei um einen merklichen Betrag gestreut wird, so wird es von unserem Auffänger noch genau so registriert, als ob es ohne Störung durch den Gasraum hindurchgegangen wäre. Denn bei einer solchen Anregung verliert das Neutralteilchen sicher nur einen kleinen Bruchteil seiner Energie, trifft also mit beinahe ursprünglicher Energie auf den Auffänger und wird dort wie ein ungestörtes Teilchen registriert, da der Elektronenauslösekoeffizient nicht erheblich mit der Geschwindigkeit variiert. Im eigentlichen Sinne absorbiert, d. h. aus dem Strahlengang ausgeschaltet, wird ein Teilchen nur dann, wenn es um einen bestimmten Winkel abgelenkt wird (dabei kann es sich um eine Streuung mit oder ohne Anregung handeln). Sehr große Ablenkungen, die relativ selten sein werden, bewirken ebenfalls keine Absorption. Denn bei solchen Prozessen fliegt das getroffene Teilchen in der Richtung des einfallenden Teilchens und mit dessen ursprünglicher Geschwindigkeit (wenn die Massen von stoßenden und getroffenen Teilchen gleich sind) weiter. Der Winkel, um den es im Mittel abgelenkt werden muß, damit es nicht mehr im Strahlengang bleibt, ergibt sich aus dem Abstand der beiden Spalte und aus ihrer Größe. Er betrug bei uns $^1/_{20}$. Man darf dabei natürlich nicht vergessen, daß die Teilchen, die erst dicht vor dem oberen Auffänger gestreut werden, um einen viel größeren Betrag abgelenkt werden müssen, damit sie nicht mehr gemessen werden. Daher ist auch nicht zu erwarten, daß Z/Z_0 exakt durch e^{-Kpl} dargestellt wird. Das K ist vielmehr abhängig von l.

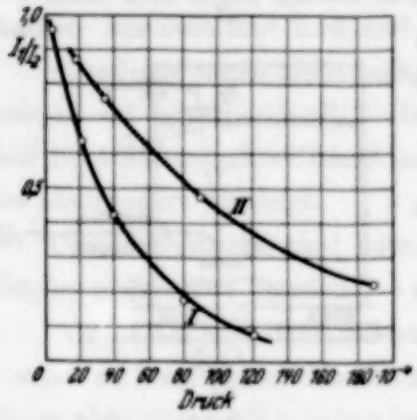


Fig. 6.

Wir müssen schließlich noch folgendes berücksichtigen. Die schnell fliegenden Argonatome können selber wieder ionisiert werden, wie man es aus Kanalstrahlen bei hohen Geschwindigkeiten sehr wohl kennt. Bei einem solchen Prozeß ist es gleich wahrscheinlich, daß das schnelle bzw.

langsame Teilchen ionisiert wird. Es würden also dadurch in dem Atomstrahl Ionen auftreten, die auch auf den Auffänger treffen könnten. Wir haben nach solchen gesucht, indem wir das Feld S_8 negativ gegen A_2 aufluden. Dann können keine Elektronen mehr austreten und man mißt die reine Ionenintensität. Wir haben keine Spur von Ionen gefunden. Dies liegt daran, daß wenn ein schnell fliegendes Teilchen ionisiert wird, es wahrscheinlich auch abgelenkt wird. Fliegt es aber in der ursprünglichen Richtung weiter, so wird es wegen des sehr viel größeren Umladequerschnittes des Ions praktisch wieder neutralisiert, es gelangt also nur äußerst selten als schnelles Ion auf den Auffänger.

Wir haben uns noch durch besondere Messungen (Messung an einer Hilfselektrode im Raume AR) davon überzeugt, daß bei dem Durchgang der Argonatome durch das Gas allerdings sehr wohl langsame Ionen und Elektronen entstehen. Diese können nur von gewöhnlichen Ionisationsprozessen der Argonatome herrühren. Schon bei 100 Volt-Strahlen ist eine merkliche Ionisation (von derselben Größenordnung wie beim Stoß von positiven Ionen) vorhanden. Quantitative Angaben können wir aber hierüber zurzeit noch nicht machen.

Aus den gefundenen Absorptionen kann man nun noch den Wirkungsquerschnitt errechnen. Es ergibt sich für Argon in Argon etwa $^1/_3$ des gaskinetischen Wirkungsquerschnitts. Dabei ist zu bedenken, daß dieser Wirkungsquerschnitt sich nur auf Streuungen über einen mittleren Winkel von $^1/_{20}$ bezieht.

Für Argon in Wasserstoff ist der Wirkungsquerschnitt noch etwa dreimal kleiner. Dies liegt zum Teil daran, daß auf einem großen Teil des Weges wegen der gegen Argon 20mal kleineren Masse des H_2-Moleküls überhaupt keine Streuung, die zur Absorption beiträgt, stattfindet. Mehrfache Streuung ist bei den geringen Drucken unwahrscheinlich.

Umladungsmessungen nach der Neutralstrahlmethode.

Wir haben nun noch eine Gruppe von Messungen ausgeführt, die im wesentlichen darauf hinzielten, noch einiges Nähere über die Umladung zu erfahren. Wie gesagt, sind die Messungen zunächst nicht dazu geeignet, quantitative Aussagen über die Umladung zu machen, da in allen Messungen die genaue Kenntnis des Elektronenauslösungskoeffizienten der Neutralstrahlen fehlt.

Wir haben in der Apparatur der Fig. 1 die Umladung von doppelt geladenen Argonionen untersucht und festzustellen versucht, ob die

doppelt geladenen Ionen beim Umladungsprozeß gleichzeitig zwei Elektronen vom neutralen Atom übernehmen oder ob bei der Umladung nur ein Elektron übergeht[1]). Die Antwort gibt Tabelle 1, in der das Verhältnis der Neutralstrahlintensität zu der Ar^{++}-Intensität (Ar/Ar^{++})

Tabelle 1.

Druckabhängigkeit der relativen Neutralstrahlintensität in Argon.

p_{UR}	$8 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
Ar/Ar^{+} . .	1 : 30	1 : 6	1 : 1,5
Ar/Ar^{++} . .	1 : 40	1 : 20	1 : 8,5

als Funktion des Druckes angegeben ist. Zum Vergleich ist in der ersten Zeile die analoge Messung mit einfach geladenen Argonionen aufgeführt, also das Verhältnis Neutralstrahlintensität zu der Ar^{+}-Intensität angegeben. Man sieht deutlich, daß auch im Falle des Ar^{++}-Ions eine Neutralstrahlintensität vorhanden war, und daß sie relativ zu der Ionenintensität mit wachsendem Druck anstieg. Bei allen diesen Messungen könnte natürlich ein Anwachsen dieses Intensitätsverhältnisses auch dadurch erklärt werden, daß die Ionen auf ihrem Wege in dem Umladungsraum erheblich stärker absorbiert werden als die Neutralstrahlen. Die Drucke und die Dimension des Apparats waren aber derart, daß z. B. bei Argonionen, die sehr stark absorbiert werden, bei den größten verwendeten Drucken die Schwächung der Argonionenintensität etwa den Faktor $^1/_2$ ausmachte. Das starke Anwachsen der relativen Neutralstrahlintensität bei der Messung mit Argonionen ist also keinesfalls durch die Absorption der Argonionen bedingt, sondern ist im wesentlichen durch die mit dem Druck anwachsende Zahl der Neutralteilchen zu erklären. Dabei möchten wir noch bemerken, daß die bei kleinsten Drucken auftretende Neutralstrahlintensität vielleicht nicht von einer Umladung in dem angegebenen Gase herrührt, sondern zum Teil wenigstens auf Umladung in Restgasen (Fettdämpfen) zurückzuführen ist.

Die Messungen zeigen also, daß doppelt geladene Argonionen in Argon zu neutralen Teilchen umgeladen werden. Man könnte sich ihre Entstehung allerdings auch so denken, daß zunächst einfach geladene Ionen gebildet und diese dann erst durch Umladung neutralisiert werden. Bei der immerhin sehr merklichen Neutralstrahlintensität des Ar^{++}-Versuchs hätte

[1]) Vgl. die früher mitgeteilten Versuche nach der Methode der langsamen Ionen, H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **64**, 806, 1930.

man aber unbedingt einfach geladene Ionen im Strahl in merklicher Menge finden müssen. Wir haben in verschiedener Weise nach ihnen gesucht [durch Anlegung eines Gegenfeldes zwischen S_5 und S_6 (Fig. 4) oder durch Ablenkung mit dem Kondensator C_2]. Ihre Intensität war aber immer so gering, daß aus ihr allein die Neutralstrahlbildung nicht erklärt werden kann. Diese geht offenbar auch durch den gleichzeitigen Übergang von zwei Elektronen vor sich.

Wir haben ferner die Umladung von Stickstoffatomionen in verschiedenen Gasen untersucht. Diese Messungen waren so durchgeführt,

Tabelle 2.

Druckabhängigkeit der relativen Neutralstrahlintensität bei der Umladung von N^+ und N_2^+ in verschiedenen Gasen.

a) Stickstoff.

p_{UR}	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
N/N^+ . . .	1 : 30	1 : 25	1 : 20
N/N_2^+ . . .	1 : 8,5	1 : 3	1 : 2

b) Sauerstoff.

p_{UR}	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
N/N^+	1 : 27,5	1 : 19
N/N_2^+	1 : 13	1 : 7

c) Kohlenoxyd.

p_{UR}	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$
N/N^+	1 : 24	1 : 11

daß in UR und IR verschiedene Gase eingeleitet wurden, deren Druck unabhängig voneinander variiert werden konnte. Die Messungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Bei der Absorptionsmessung hat es sich herausgestellt, daß N^+-Ionen in Stickstoff wenig absorbiert werden. Die Tabelle zeigt aber, daß auch in Stickstoff Stickstoffatomionen Neutralteilchen bilden, wie aus dem Anstieg der relativen Neutralstrahlintensität mit dem Druck hervorgeht. Die Absorption der Stickstoffatomionen ist so gering, daß sie diesen Anstieg unter gar keinen Umständen hervorrufen kann. Man sieht ferner, daß Stickstoffatomionen am besten in Kohlenoxyd umladen. In diesem Gas ist auch die Resonanzbedingung am günstigsten. Aus den Messungen geht hervor, daß Stickstoffatomionen im allgemeinen

allerdings schlecht umladen. Zum Vergleich sind analoge Messungen mit N_2^+ in N_2 und O_2 angegeben.

Wir geben in Tabelle 3 noch Messungen mit den drei Wasserstoffionen in Wasserstoff wieder. Es ist auffallend, wie stark H^+ in Wasserstoff Neutralstrahlen bildet. Man kann natürlich nicht die Ausbeute an Neutralstrahlen bei H-Ionen (wegen des unbekannten Elektronenauslösekoeffizienten) mit der relativen Neutralstrahlintensität bei Stickstoffatomionen in Stickstoff direkt vergleichen. Aber aus dem sehr viel stärkeren

Tabelle 3.

Druckabhängigkeit der relativen Neutralstrahlintensität bei der Umladung von H^+, H_2^+, H_3^+ in H_2.

p_{UR}	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$
H^+	1 : 13	1 : 7	1 : 3
H_2^+	1 : 7	1 : 4	1 : 1,5
H_3^+	—	1 : 16	1 : 5

Druckanstieg der relativen Neutralstrahlintensität bei H-Ionen in Wasserstoff muß man schließen, daß H-Ionen in Wasserstoff immerhin eine merkliche Umladung zeigen. Dies ist recht auffallend, da die Ionisierungsspannung des H-Atoms 1,7 Volt kleiner ist als die von H_2, also schlechte Resonanz besteht. Bei Stickstoffatomionen in Stickstoff beträgt die Differenz der Ionisierungsspannungen nur 1,4 Volt. Trotzdem findet man dort eine viel schwächere Umladung.

Schließlich haben wir noch die Umladung von Neon- und Heliumionen in Sauerstoff und Kohlenoxyd gemessen. In diesen Fällen ist die Resonanz sehr schlecht. Die Resonanzdifferenz beträgt 6 bis 10 Volt. Man findet dementsprechend (s. Tabelle 4), daß Heliumionen in Sauerstoff sehr schlecht umladen. In Kohlenoxyd dagegen sehr viel besser. Dies kann man nur so

Tabelle 4.

Druckabhängigkeit der relativen Neutralstrahlintensität bei der Umladung von Ar^+, Ne^+, He^+ in CO und O_2.

p_{UR}	O_2		CO
	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ar/Ar^+ . .	1 : 20.5	1 : 15	1 : 14
Ne/Ne^+ . .	1 : 28	1 : 12	1 : 32
He/He^+ . .	—	$< 1 : 50$	1 : 27

erklären, daß im Falle des Kohlenoxyds die Umladung so vor sich geht, daß das zurückbleibende Kohlenoxydion mitangeregt wird.

Beim Neon ist es gerade umgekehrt. Neon wird in Sauerstoff gut und in Kohlenoxyd erheblich schlechter umgeladen. Offenbar entstehen bei der Umladung in Sauerstoff angeregte Sauerstoffmolekülionen, der Tatsache entsprechend, daß die Banden des Sauerstoffmolekülions eine Anregungsenergie von ungefähr 21 Volt, gleich der Ionisierungsspannung des Neons, besitzen. Solche gleichzeitig mit Anregung verbundenen Umladungen sind auf spektroskopischem Wege in verschiedenen Fällen genau untersucht worden[1]).

[1]) Vgl. z. B. L. B. Headrick u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. **37**, 736, 1931. Dort weitere Literatur.

Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen.

Von **O. Klein** in Stockholm.

(Eingegangen am 18. März 1932.)

Das Problem, die potentielle Energie der Kerne bei einem zweiatomigen Molekül aus der Kenntnis der Energie als Funktion der radiellen Wirkungsvariablen und des Impulsmomentes zu bestimmen, wird auf die Lösung von zwei Abelschen Integralgleichungen zurückgeführt, wodurch sich ein für numerische Berechnung geeigneter Ausdruck ergibt. Hierbei werden die Spektralterme nach dem Vorgang von Kramers mittels „halber" Quantenzahlen darzustellen sein. Die bekannte Abhängigkeit der Hamiltonschen Funktion von dem Impulsmoment hat gewisse Bedingungen zur Folge, denen das Termschema genügen muß.

Einleitung. Im Anschluß an eine kürzlich erschienene Arbeit von R. Rydberg[1]) sollen hier einige Betrachtungen über die Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle aus Spektraltermen mitgeteilt werden. In der genannten Arbeit ist es Rydberg gelungen, durch Vervollständigung einer von Oldenberg angegebenen graphischen Methode durch die Heranziehung des Trägheitsmoments in seiner Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl Potentialkurven mit Hilfe der zu verschiedenen Schwingungszuständen des Moleküls gehörigen Energieterme zu konstruieren, die eine bedeutende Genauigkeit haben und verschiedene interessante Anwendungen zulassen. Im folgenden soll die analytische Lösung des entsprechenden Problems gegeben werden, die in manchen Fällen die numerische Berechnung erleichtern dürfte. Die entwickelten Formeln gelten übrigens auch für Elektronenspektren, soweit sich dieselben mittels des Zentralkraftbegriffs beschreiben lassen.

§ 1. Formulierung des analytischen Problems. Wir betrachten ein zweiatomiges Molekül, von dem wir annehmen, daß die zu irgendeinem Elektronenzustand des Moleküls gehörigen Spektralterme für verschiedene Werte der Rotations- und Schwingungsquantenzahl bekannt seien. Wir wollen versuchen, die Terme durch die Energieeigenwerte eines quantenmechanischen Problems darzustellen, bei dem die direkte sowohl als die indirekte Wechselwirkung der Kerne — unter Vernachlässigung der feineren Einflüsse der Elektronen — auf eine nur von deren gegenseitiger Entfernung abhängige potentielle Energie zurückgeführt wird.

Wenn es möglich wäre, die fraglichen Terme auch für hohe Werte der Quantenzahlen zu kennen, so könnte das Problem, diese potentielle Energie

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931.

als Funktion des Kernabstandes zu bestimmen, mit Hilfe der klassischen Mechanik gelöst werden, wobei es sich darum handeln würde, aus der Abhängigkeit der Energie von den Wirkungsvariablen Rückschlüsse auf das Kraftfeld zu ziehen. In Wirklichkeit hat man zwar, wenigstens was die Kernschwingungszahl betrifft, in der Regel keine solche Kenntnis; doch dürfte es in den meisten Fällen genügen, auch bei kleinen Quantenzahlen die Terme mittels des klassischen Energieausdrucks darzustellen, indem man die Wirkungsvariablen durch „halbe" Quantenzahlen festlegt. Dies Verfahren, das auch Rydberg in der genannten Arbeit benutzt hat, führt bekanntlich oft zu strengen Resultaten und stellt, wie Kramers[1]) gezeigt hat, im allgemeinen eine rationelle Näherung zur Lösung des quantenmechanischen Eigenwertproblems dar.

Es sei nun r die Entfernung der beiden Kerne, der dazugehörige kanonische Impuls p, während P das Impulsmoment der beiden Kerne um den gemeinsamen Schwerpunkt und m deren reduzierte Masse bezeichnen mögen. Die Gleichung für die Energie E der Relativbewegung der Kerne lautet dann

$$E = \frac{1}{2m}\left(p^2 + \frac{P^2}{r^2}\right) + U(r), \tag{1}$$

wo $U(r)$ die potentielle Energie der beiden Kerne bedeutet oder kürzer

$$E = \frac{1}{2m}\, p^2 + V(r) \tag{1'}$$

mit

$$V(r) = U(r) + \frac{\varkappa}{r^2} \quad \text{und} \quad \varkappa = \frac{P^2}{2m}.$$

Wir werden die Funktion $V(r)$ in der Umgebung eines Minimums betrachten, das bei $r = r_0$ liege, wobei p für die in Frage kommenden Werte von E für zwei r-Werte verschwinden möge, von denen der eine größer, der andere kleiner als r_0 ist.

Die Energie sei nun als Funktion $E(I, \varkappa)$ der radiellen Wirkungsvariablen $I = \oint p\, dr$ und der Größe $\varkappa = \frac{P^2}{2m}$ gegeben, und wir untersuchen, was wir auf Grund dieser Kenntnis über die Funktion $V(r)$ aussagen können. Zu diesem Zweck wollen wir erst die Schwingungsdauer τ, die zu den Kernschwingungen gehört, und die Größe $\varrho = \tau \overline{\frac{1}{r^2}}$, wo $\overline{\frac{1}{r^2}}$ den Mittelwert von $\frac{1}{r^2}$ über eine Periode der Kernschwingungen bedeutet, mit Hilfe der Funktion $E(I, \varkappa)$ als Funktionen von E und $\varkappa$ darstellen. Dieselben Größen können

[1]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

wir nämlich mit Hilfe von (1') berechnen, was zu zwei Bedingungsgleichungen für die Funktion $V(r)$ führt, durch deren Auflösung wir diese Funktion gerade bestimmen können.

Man hat nun bekanntlich

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\partial E}{\partial I} \tag{2}$$

und ferner

$$\overline{\frac{1}{r^2}} = \frac{\partial E}{\partial \varkappa}.$$

Also

$$\varrho = \tau \frac{\partial E}{\partial \varkappa}. \tag{3}$$

Wir können aber auch I als Funktion von E und $\varkappa$ betrachten, was oft zweckmäßig ist, wobei die Beziehung

$$\delta E = \frac{1}{\tau}\delta I + \frac{\varrho}{\tau}\delta\varkappa$$

zu

$$\tau = \frac{\partial I}{\partial E}, \qquad \varrho = -\frac{\partial I}{\partial \varkappa} \tag{4}$$

führt, welche Gleichungen τ und ϱ als Funktionen von E und $\varkappa$ bestimmen.

Außerdem hat man aber

$$\tau = \oint \frac{m\,dr}{p} = \sqrt{\frac{m}{2}} \oint \frac{dr}{\sqrt{E - V(r)}}, \tag{5}$$

wo die Integration hin und zurück zwischen den Nullstellen von p zu erstrecken ist. Schreiben wir $y = V(r) - V(r_0)$ und $x = E - V(r_0)$, so wird r in dem betrachteten Gebiet eine zweideutige Funktion von y sein, so daß wir setzen können: $r = r_1(y)$ für $r > r_0$ und $r = r_2(y)$ für $r < r_0$, wobei $r_1(0) = r_2(0) = r_0$. Mit $r_1 - r_2 = 2f$, wo $2f$ also die Breite der Kurve $y = V(r) - V(r_0)$ für gegebenes y darstellt, folgt

$$\tau = 2\sqrt{2m} \int_0^X \frac{f'(y)\,dy}{\sqrt{x - y}}. \tag{6}$$

Ebenso hat man

$$\varrho = \sqrt{\frac{m}{2}} \oint \frac{dr}{r^2\sqrt{E - V(r)}}, \tag{7}$$

und, da $\frac{dr}{r^2} = -d\left(\frac{1}{r}\right)$ ist, können wir auch hier y als Integrationsvariable einführen, indem wir $\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} = 2g(y)$ setzen, wodurch sich ergibt

$$\varrho = 2\sqrt{2m} \int_0^x \frac{g'(y)\,dy}{\sqrt{x - y}}. \tag{8}$$

§ 2. Auflösung der Funktionalgleichungen und Diskussion der Lösung. Falls nun τ und ϱ bekannte Funktionen von x sind, bekommt man die Lösungen der Funktionalgleichungen (6) und (8), die vom Abelschen Typus sind, wenn man in wohlbekannter Weise beiderseits mit $\frac{dx}{\sqrt{\alpha - x}}$ multipliziert und von 0 bis α integriert. Durch Vertauschung der Integrationsfolge, was bei sinnvollen Annahmen über τ und ϱ erlaubt ist, ergibt sich, da $f(0)$ und $g(0)$ beide gleich Null sind,

$$\int_0^\alpha \frac{\tau\, dx}{\sqrt{\alpha - x}} = 2\sqrt{2m} \int_0^\alpha f'(y)\, dy \int_y^\alpha \frac{dx}{\sqrt{(\alpha - x)\,(x - y)}} = 2\sqrt{2m}\,\pi\, f(\alpha)$$

und also

$$f(y) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \int_0^y \frac{\tau\, dx}{\sqrt{y - x}}, \quad g(y) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \int_0^y \frac{\varrho\, dx}{\sqrt{y - x}}. \tag{9}$$

In diese Formeln können wir die radielle Wirkungsvariable I als Integrationsvariable einführen, da für gegebenes $\varkappa$, $dI = \tau\, dx$, während für $x = 0$ auch $I = 0$ ist. Führen wir statt x und y wieder die Größen E und V ein, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (3)

$$f(V) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \int_0^{I'} \frac{dI}{\sqrt{V - E(I,\varkappa)}}, \quad g(V) = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \int_0^{I'} \frac{\frac{\partial E(I,\varkappa)}{\partial \varkappa}\, dI}{\sqrt{V - E(I,\varkappa)}}, \tag{10}$$

wobei I' denjenigen I-Wert bezeichnet, für den E gleich dem betrachteten Wert von V ist.

Die Berechnung der Größen f und g können wir durch Einführung einer Hilfsfunktion noch vereinfachen. Setzen wir nämlich

$$S(V,\varkappa) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^{I'} \sqrt{V - E(I,\varkappa)}\, dI, \tag{11}$$

so ergibt sich leicht

$$f = \frac{\partial S}{\partial V}, \quad g = -\frac{\partial S}{\partial \varkappa}, \tag{12}$$

welche Darstellung für numerische Auswertung besonders geeignet sein dürfte, weil in dem Integral in (11) die Quadratwurzel, die an der oberen Integrationsgrenze verschwindet, nicht in dem Nenner auftritt. Hat man erst eine Tabelle für die Funktion $S(V, \varkappa)$ aufgestellt, so ist es nicht schwer, f und g durch numerische Differentiation zu bekommen.

Die Kenntnis der Größen f und g für einen Wert von $\varkappa$ und verschiedene Werte von V gibt aber unmittelbar die Lösung des anfangs gestellten Problems, denn aus der Definition dieser Größen folgt sofort

$$r_1(V) = \sqrt{\frac{f}{g} + f^2} + f, \quad r_2(V) = \sqrt{\frac{f}{g} + f^2} - f, \tag{13}$$

wodurch die Potentialkurve zu beiden Seiten des Minimums bestimmt ist. Wie man sieht, liegt das Minimum dieser Kurve, wie es sein muß, in dem Punkt $I = 0$, dem eine Bewegung entspricht, bei der sich die beiden Kerne kreisförmig herumdrehen. Für diese Bewegung ist die Energie $E(0, \varkappa)$ offenbar gleich $V(r_0)$. Hier ist aber $\varrho = \tau \frac{1}{r_0^3}$, so daß nach (3)

$$\frac{1}{r_0^3} = \frac{\partial E(0, \varkappa)}{\partial \varkappa}. \tag{14}$$

Nun kennt man im allgemeinen $E(0, \varkappa)$ nur in einem Bereich von $\varkappa$-Werten, der einem verhältnismäßig engen Intervall von r_0 entspricht. Sonst würde man die Potentialkurve wohl am einfachsten so konstruieren, daß man zu den verschiedenen bekannten Werten von r_0 die Größen $U(r_0) = V(r_0) - \frac{\varkappa}{r_0^2}$ aufträgt, was einer Elimination von $\varkappa$ zwischen den Gleichungen

$$U(r_0) = E(0, \varkappa) - \frac{\varkappa}{r_0^2} \text{ und } \frac{1}{r_0^3} = \frac{\partial E(0, \varkappa)}{\partial \varkappa}$$

entspricht.

Eine andere Weise, die Potentialkurve zu bestimmen, die manchmal vorteilhaft sein dürfte, beruht darauf, daß man für zwei Werte von $\varkappa$ in der eben erwähnten Weise das Minimum von $V(r)$ festlegt und dann mit Hilfe von (10) für verschiedene V-Werte die Größe f bestimmt. Da

$$V(r, \varkappa) = U(r) + \frac{\varkappa}{r^2}, \tag{15}$$

kann man sodann denjenigen Punkt der anderen Kurve konstruieren, der zu demselben r-Wert gehört wie das Minimum der einen Kurve. Da nun die Breiten beider Kurven als Funktionen der Höhen über den Minima bekannt sind, so kann man sofort diejenigen Punkte einzeichnen, die den erwähnten Punkten gerade gegenüber liegen. Von diesen Punkten kann man dann wieder zu der anderen Kurve übergehen usf., wodurch recht schnell eine Reihe von Punkten beider Kurven erhalten wird, mit deren Hilfe man nach (15) entsprechende Punkte der Potentialkurve $U(r)$ bekommt.

Wir wollen hier noch zeigen, wie man, falls $I(E, \varkappa)$ als Potenzreihe in $x = E - E(0, \varkappa)$ gegeben ist, deren Koeffizienten Funktionen von $\varkappa$

sind, $y^{-1/2} f(y)$ und $y^{-1/2} g(y)$ [wo $y = V - E(0, \varkappa)$] als Potenzreihen in y explizite darstellen kann. Setzen wir

$$I(E, \varkappa) = \sum_1^\infty a_k (E - E_0)^k, \text{ wo } E_0 = E(0, \varkappa), \tag{16}$$

so folgt nach (4), wenn wir Differentiation nach $\varkappa$ durch einen Strich andeuten,

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \sum_0^\infty \tau_k x^k, \ \tau_k = (k+1)\, a_{k+1} \\ \text{und} \\ \varrho &= \sum_0^\infty \varrho_k x^k, \ \varrho_k = (k+1)\, a_{k+1} E_0' - a_k', \ a_0 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir machen nun von der leicht zu beweisenden Formel

$$\int_0^y \frac{x^k\, dx}{\sqrt{y - x}} = 2\sqrt{y}\ \frac{2^{2k}(k!)^2}{(2k+1)!}\, y^k$$

Gebrauch und bekommen mit Hilfe der Gleichungen (9)

$$\left.\begin{aligned} f(y) &= \frac{\sqrt{y}}{\pi\sqrt{2m}} \sum_0^\infty \tau_k \frac{2^{2k}(k!)^2}{(2k+1)!}\, y^k, \\ g(y) &= \frac{\sqrt{y}}{\pi\sqrt{2m}} \sum_0^\infty \varrho_k \frac{2^{2k}(k!)^2}{(2k+1)!}\, y^k. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Man zeigt leicht, daß diese Reihen in demselben Bereich wie die Reihe für I, von der wir ausgegangen sind, konvergieren. Durch Umkehrung von (18) ergibt sich nun für kleine y eine Reihenentwicklung von y nach Potenzen von $r - r_0$, die, wie es sein muß, mit der zweiten Potenz anfängt und y als eindeutige Funktion von r in der Umgebung des Minimums definiert.

Wegen (15) können f und g nicht beliebige Funktionen von V und $\varkappa$ sein, sondern müssen gewisse Differentialgleichungen befriedigen, die wir in der folgenden Weise ableiten können. Wir betrachten ein Intervall, worin durch $r_1(V, \varkappa)$ und $r_2(V, \varkappa)$ V als eindeutige Funktion von r und $\varkappa$ definiert wird, wobei r sowohl in dem Wertbereich von $r_1\ (> r_0)$ wie in dem Wertbereich von $r_2\ (< r_0)$ liegen darf. Nach (15) gilt nun $\dfrac{\partial V}{\partial \varkappa} = \dfrac{1}{r^2}$. Man hat aber $\dfrac{\partial r}{\partial V}\dfrac{\partial V}{\partial \varkappa} + \dfrac{\partial r}{\partial \varkappa} = 0$. Also ist $\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial r}{\partial V} + \dfrac{\partial r}{\partial \varkappa} = 0$, eine Beziehung, die sowohl für r_1 wie für r_2 gelten muß. Wir können sie auch in der folgenden Form schreiben:

$$\frac{\partial r_1}{\partial \varkappa} = \frac{\partial \dfrac{1}{r_1}}{\partial V}, \quad \frac{\partial r_2}{\partial \varkappa} = \frac{\partial \dfrac{1}{r_2}}{\partial V},$$

woraus durch Subtraktion folgt

$$\frac{\partial f}{\partial \varkappa} + \frac{\partial g}{\partial V} = 0. \tag{19}$$

Wir können aber auch schreiben:

$$\frac{\partial r_1}{\partial V} + \frac{1}{3}\frac{\partial r_1^3}{\partial \varkappa} = 0, \quad \frac{\partial r_2}{\partial V} + \frac{1}{3}\frac{\partial r_2^3}{\partial \varkappa} = 0,$$

und finden durch Subtraktion

$$\frac{\partial f}{\partial V} + \frac{1}{6}\frac{\partial}{\partial \varkappa}(r_1^3 - r_2^3) = 0.$$

Man hat nun

$$r_1^3 - r_2^3 = (r_1 - r_2)(r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2) = 2f\left(4f^2 + \frac{3f}{g}\right),$$

und also

$$\frac{\partial f}{\partial V} + \frac{\partial}{\partial \varkappa}\left(\frac{4}{3}f^3 + \frac{f^2}{g}\right) = 0. \tag{20}$$

Die erste der eben abgeleiteten Beziehungen ist, wie man sieht, gerade die Bedingung für die Möglichkeit der Ableitung der Funktionen f und g aus einer Funktion S, wie sie in (12) gegeben wurde. Die Beziehung (20) enthält aber eine unabhängige Bedingung, welche die fraglichen Funktionen erfüllen müssen, und die auch die Wahl der Funktion $E(I, \varkappa)$ begrenzt. Man kann die Beziehungen (19) und (20) auch dazu gebrauchen, eine der Größen f oder g zu berechnen, wenn die andere bekannt ist. Lösen wir nämlich die Gleichung (20) nach $\partial g/\partial \varkappa$ auf und differenzieren nach V, so ergibt sich unter Heranziehung von (19) die folgende quadratische Gleichung für g:

$$g^2\left\{\frac{\partial^2 \frac{1}{f}}{\partial V^2} - 4\frac{\partial^2 f}{\partial \varkappa\, \partial V}\right\} + 2g\left\{f\frac{\partial^2 \frac{1}{f}}{\partial \varkappa\, \partial V} + 4\left(\frac{\partial f}{\partial \varkappa}\right)^2\right\} + f^2\frac{\partial^2 \frac{1}{f}}{\partial \varkappa^2} = 0. \tag{21}$$

Ebenso ergibt sich aus (20) unter Anwendung von (19) durch Differenzieren nach $\varkappa$:

$$f^2\left\{\frac{\partial^2 \frac{1}{g}}{\partial \varkappa^2} - 4\frac{\partial^2 g}{\partial V\, \partial \varkappa}\right\} + 2f\left\{g\frac{\partial^2 \frac{1}{g}}{\partial V\, \partial \varkappa} + 4\left(\frac{\partial g}{\partial V}\right)^2\right\} + g^2\frac{\partial^2 \frac{1}{g}}{\partial V^2} = 0. \tag{22}$$ [1])

[1]) Die Symmetrie der Gleichungen (21) und (22) folgt daraus, daß (19) und (20) nicht verändert werden, wenn man f und g und gleichzeitig V und $-\varkappa$ vertauscht. In der Tat läßt sich (20) auf die Form bringen:

$$g^2\frac{\partial f}{\partial V} + 2fg(fg+1)\left(\frac{\partial f}{\partial \varkappa} - \frac{\partial g}{\partial V}\right) - f^2\frac{\partial g}{\partial \varkappa} = 0.$$

§ 3. Einige erläuternde Beispiele. Wir wollen hier ein paar Beispiele zu den im vorigen Paragraphen entwickelten Gleichungen geben. Wir wollen hierbei annehmen, daß die Größe τ eine Funktion der Energie allein ist. Nach (4) ist dann ϱ von der Energie unabhängig, und I muß eine Summe sein von einer Funktion von E allein und einer Funktion von $\varkappa$ allein, was offenbar damit gleichbedeutend ist, daß $E(I, \varkappa)$ von der Form $E(I + \mu)$ ist, wo μ eine Funktion von $\varkappa$ allein ist. Nach (11) haben wir nun

$$S(V, \varkappa) = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_0^I \sqrt{V - E(I + \mu)}\, dI = \frac{1}{\pi\sqrt{2m}} \int_\mu^j \sqrt{V - E(j)}\, dj.$$

Also ist

$$g = \frac{\mu'}{\pi\sqrt{2m}} (V - E(\mu))^{1/2} \quad \text{wobei} \quad \mu' = \frac{\partial \mu}{\partial \varkappa}. \tag{23}$$

Während wir in diesem Falle g explizite berechnen können, ist dies bei f nicht ohne weiteres der Fall. Wir könnten aber zu diesem Zweck die Gleichung (22) benutzen, wodurch wir f als Wurzel einer quadratischen Gleichung bekommen würden, deren Koeffizienten ganze rationale Funktionen von $[V - E(\mu)]^{1/2}$ sind. Die Forderung, daß diese Größen f und g den Beziehungen (19) und (20) genügen sollen, wird natürlich die Wahl der Funktionen $E(j)$ und $\mu(\varkappa)$ bedeutend einschränken, und es wäre interessant zu wissen, welches die allgemeinste Form dieser Funktionen ist, auf welche Frage wir indessen hier nicht eingehen wollen.

Wir setzen zuerst eintach $E(j) = \omega j$ und bekommen dann nach (10)

$$f = \frac{1}{\pi\omega\sqrt{2m}} (V - \omega\mu)^{1/2}.$$

Diesen Wert von f müssen wir nun zusammen mit dem Ausdruck (23) für g in die Gleichung (20) einführen, wobei es sich empfiehlt, diese Gleichung in der folgenden Form zu schreiben:

$$\frac{\partial \eta}{\partial V} + 2\frac{\partial \eta^2}{\partial \varkappa} + 2\eta\frac{\partial \xi}{\partial \varkappa} + \xi\frac{\partial \eta}{\partial \varkappa} = 0 \tag{24}$$

mit $\xi = f/g$ und $\eta = f^2$. In dem betrachteten Falle haben wir

$$\xi = \frac{1}{\omega\mu'} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{1}{2\pi^2 m\omega^2}(V - \omega\mu),$$

und, wie man leicht zeigt, verlangt die Beziehung (24), daß

$$\frac{d}{d\varkappa}\left(\frac{1}{\mu'}\right) = \frac{\mu'}{\pi^2 m}$$

oder

$$\mu = \pi\sqrt{2m}(\varkappa + \delta)^{1/2}, \quad \delta = \text{Konst.}$$

ist, wobei wir in μ eine additive Integrationskonstante weggelassen haben, die wir in V aufgenommen denken können. Durch leichte Rechnung ergibt sich nun nach (13)

$$V = \frac{\pi^2 \omega^2 m}{2} r^2 + \frac{\varkappa + \delta}{r^2}, \tag{25}$$

welches tatsächlich von der Form (15) ist. Der Ausdruck für die Energie, der nach dem obigen zu dem Feld (25) gehört, nämlich

$$E = \omega\left(l + \pi \sqrt{2m(\varkappa + \delta)}\right), \tag{26}$$

ist insofern bemerkenswert, als er durch Einführung von halben Quantenzahlen exakt die von der Quantenmechanik verlangten Energiewerte liefert. In der Tat stellt

$$E = \omega \left\{ \left(n + \frac{1}{2}\right) h + \pi \sqrt{\frac{h^2}{4\pi^2}\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + 2m\delta} \right\}, \begin{matrix} n = 0, 1, 2, \ldots \\ l = 0, 1, 2, \ldots \end{matrix} \tag{27}$$

die strenge Lösung des quantenmechanischen Eigenwertproblems bei dem Feld (25) dar.

Als zweites Beispiel setzen wir $E(j) = -\frac{a}{j^2}$ der Rydbergschen Formel für die Terme der Elektronenspektren entsprechend. Indem wir $v = -V$ setzen, ergibt sich

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{2m}} \frac{1}{v} \sqrt{a - v\mu^2},$$

und also

$$\xi = \frac{1}{2} \frac{\mu}{\mu'} \frac{1}{v} \text{ und } \eta = \frac{a}{8\pi^2 m} \frac{1}{v^2} - \frac{\mu^2}{8\pi^2 m} \frac{1}{v}.$$

Die Gleichung (24) verlangt nun

$$\frac{d}{d\varkappa}\left\{ \frac{\mu^2}{2\pi^2 m} - \frac{\mu}{\mu'} \right\} = 2$$

also

$$\frac{\mu^2}{2\pi^2 m} - \frac{\mu}{\mu'} = 2(\varkappa + \delta), \ \delta = \text{Konst.}$$

und folglich

$$\frac{\mu^4}{8\pi^2 m} - (\varkappa + \delta)\mu^2 + \gamma = 0, \gamma = \text{Konst.} \tag{28}$$

Mit Hilfe von (13) bekommt man sodann

$$V = -\frac{\sqrt{a}}{\pi\sqrt{2m}} \frac{1}{r} \sqrt{1 + \frac{\gamma}{a r^2}} + \frac{\varkappa + \delta}{r^2}, \tag{29}$$

während (28) sich schreiben läßt:

$$\left.\begin{aligned} &\text{mit} \quad \mu = \pi \sqrt{2m}\,(\sqrt{\varkappa + \delta_1} + \sqrt{\varkappa - \delta_2}) \\ &\delta_1 = \delta + \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{2m}},\ \delta_2 = \delta - \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{2m}}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Wenn $\gamma = 0$, bekommen wir also für U ein Coulombfeld zusammen mit einer der dritten Potenz von r umgekehrt proportionalen Zentralkraft, wobei der Zusammenhang zwischen der Konstante a und dem Faktor von $1/r$ in U natürlich der Bohrschen Formel für die Rydbergkonstante entspricht. Auch in diesem Falle bekommt man durch Einführung von halben Quantenzahlen in den Energieausdruck die strengen quantenmechanischen Energiewerte. Es ist bemerkenswert, daß auch die verwickelte Potentialformel (29) zu der Rydbergschen Termdarstellung führt, mit dem verhältnismäßig einfachen Ausdruck (30) für μ, und es wäre interessant zu wissen, ob auch in diesem Falle die halbzahlige Quantelung zu streng richtigen Resultaten führt. Ebenso wie wir hier die Rydbergformel behandelt haben, ließe sich die allgemeinere von Ritz eingeführte Termdarstellung behandeln. Eine genauere Untersuchung zeigt, daß es leicht ist, Ausdrücke für f und g zu finden, die der Ritzschen Spektralformel entsprechen. Diese Ausdrücke können indessen nicht so gewählt werden, daß sie die Gleichung (24) befriedigen. Es würde demnach kein Zentralfeld in Strenge die Ritzsche Formel ergeben.

Ich benutze die Gelegenheit, um Herrn Prof. E. Hulthén und Herrn Kand. R. Rydberg, die in anregenden Gesprächen mein Interesse an dem oben behandelten Problem geweckt haben, einen herzlichen Dank zu sagen[1]).

Stockholm, Stockholms Högskolas mekaniska institution.

---

[1]) Herr Rydberg, der seine Feldberechnungen weitergeführt hat, wird demnächst auch einige Anwendungen der hier entwickelten Methode veröffentlichen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität Utrecht.)

Intensitätsmessungen im Raman-Spektrum.

Von **A. Carrelli** und **J. J. Went** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1932.)

Quantitative Intensitätsmessungen im Ramanspektrum zeigten, daß man von Ramanbanden statt Ramanlinien sprechen muß und daß jede Ramanbande eine charakteristische Form hat. Ein Vergleich der Breite der Ramanbanden mit Ultrarotbanden wurde ausgeführt. Ein Polarisationsversuch zeigte die verschiedenen Polarisationsgrade der Mitte und des Randes der Ramanbande. Bei CCl_4 war kein Kontinuum nachzuweisen, wohl aber bei C_6H_6. Durch einen Intensitätsvergleich der Ramanbanden mit dem Rayleighlicht war es möglich, das Verhältnis der Streumomente der Moleküle für die verschobene und die unverschobene Frequenz zu bestimmen.

Das Ziel unserer Arbeit war die Ausführung quantitativer Intensitätsmessungen im Ramanspektrum betreffend:

a) die Form und die Breite der Ramanbanden,

b) die Form der polarisierten Ramanbanden,

c) den Nachweis eines eventuell vorhandenen Kontinuums,

d) die Intensität der Ramanbanden im Vergleich zum Rayleighlicht.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Experimenteller Teil. Zur Lösung dieser Fragen war es erwünscht, nicht nur die zu untersuchenden Flüssigkeiten chemisch zu reinigen, sondern es war noch viel wichtiger, mit vollkommen staubfreien Flüssigkeiten zu arbeiten. Hierfür wurde die bekannte Martinmethode des Zweiballongefäßes gewählt, worin nach sorgfältiger Reinigung mehrfach destilliertes CCl_4 oder C_6H_6 gebracht wurde. Nachdem das Gefäß durch Kochen luftfrei gemacht war, wurde durch mehrfaches Destillieren und wieder Zurückschütteln der eine Ballon schließlich vollkommen staubfrei; daraufhin wurde zuletzt noch einmal destilliert und damit die erwünschte saubere Flüssigkeit erhalten.

Die optische Anordnung war so gewählt, daß kein Reflex in den Spektrographen treten konnte und nur unter 90^0 zerstreutes Licht beobachtet wurde. Eine Quecksilberlampe wurde durch zwei Linsen im Ballon abgebildet, dann der Spalt eines kleinen Fuessspektrographen, um 90^0 gedreht, nahe an die Glaswand gestellt. Die Dispersion des Apparates war 30 Å/mm für $\lambda = 4200$ Å und 37 Å/mm für $\lambda = 4640$ Å.

Durch sorgfältiges Abschattieren war es möglich, nur das Tyndall-licht zu photographieren. Ein großer Nachteil dieser Methode ist die geringe Lichtstärke der Anordnung und daher waren Expositionen von zwei bis vier Tagen notwendig. Die Spaltbreite betrug 0,04 mm.

Für eine gute Ausmessung war es erwünscht, ein vollkommen vergleichbares Quecksilberspektrum zu photographieren, dafür wurde ein gleich großer Ballon, wie er schon für CCl_4 und C_6H_6 benutzt war, mit einem Mastixsol gefüllt. Die Beleuchtung des Spaltes war also die gleiche geblieben und nur die Aufnahmezeit konnte sehr kurz gewählt werden.

Die Schwärzungskurven und die Plattenempfindlichkeit wurden mit der üblichen Utrechter Methode bestimmt, d. h. in unserem Falle mit einem Stufenspalt. Wegen der langen Beleuchtungsdauer der Ramanaufnahmen sind einerseits lange Beleuchtungszeiten von einem Tage gewählt, für das gewöhnliche Quecksilberspektrum andererseits nur ganz kurze.

Es wurden Ilford Iso-Zenith-Platten benutzt und während 6 Minuten mit Rodinal entwickelt.

Die Aufnahmen sind mit einem Mollschen Mikrophotometer photometriert, dann die Photogramme epidiaskopisch vergrößert und die Schwärzung in Intensitäten umgerechnet. Die anregenden Hg-Linien konnten mit der für das benutzte Spektralbereich notwendigen Dispersionskorrektion und auf gleiche Intensität gebracht in die Ramanbanden eingezeichnet werden.

Eine Schwierigkeit entstand durch die lange Beleuchtungsdauer in den Temperatureffekten des Spektrographen. Um dies zu untersuchen, sind zwei kurze Quecksilberaufnahmen mit einem Temperaturunterschied von 10° C gemacht; es stellte sich heraus, daß Hg $\lambda = 5460$ sich nur sehr wenig verschob, dagegen Hg $\lambda = 4358$ um 2,7 Å und Hg $\lambda = 4047$ um 2,6 Å.

Bei unseren Ramanaufnahmen kann man eine Temperaturänderung von höchstens 5° C erwarten, so daß hier eine Korrektion für die maximal zu erwartenden Fehler angebracht werden muß. Für den Halbwert der Intensität ist in den Fig. 1 und 2 diese Korrektion durch zwei kleine Striche angegeben.

Die Form und die Breite der Ramanbanden. Wie gesagt, ist ein Vergleich gemacht zwischen der Form der Ramanbande und derjenigen der anregenden Hg-Linie. Diese letztere war meistens $\lambda = 4358$, nur für Benzol für die Linie $\Delta\nu = 3060$ wurde $\lambda = 4047$ benutzt.

In Fig. 1 und 2 sind die Resultate eingezeichnet; es kommt heraus, daß man eigentlich von Ramanbanden statt Ramanlinien sprechen muß und daß die Form eine charakteristische Größe für jede Ramanbande ist.

Die Einheit auf der Abszisse ist immer 10 cm^{-1} in Wellenzahlen, während für die Ordinate eine bestimmte Intensität durch einen vertikalen Strich bezeichnet ist. Die hieraus zu messenden Halbwertsbreiten (H. W. B.) sind in der folgenden Tabelle 1 eingetragen.

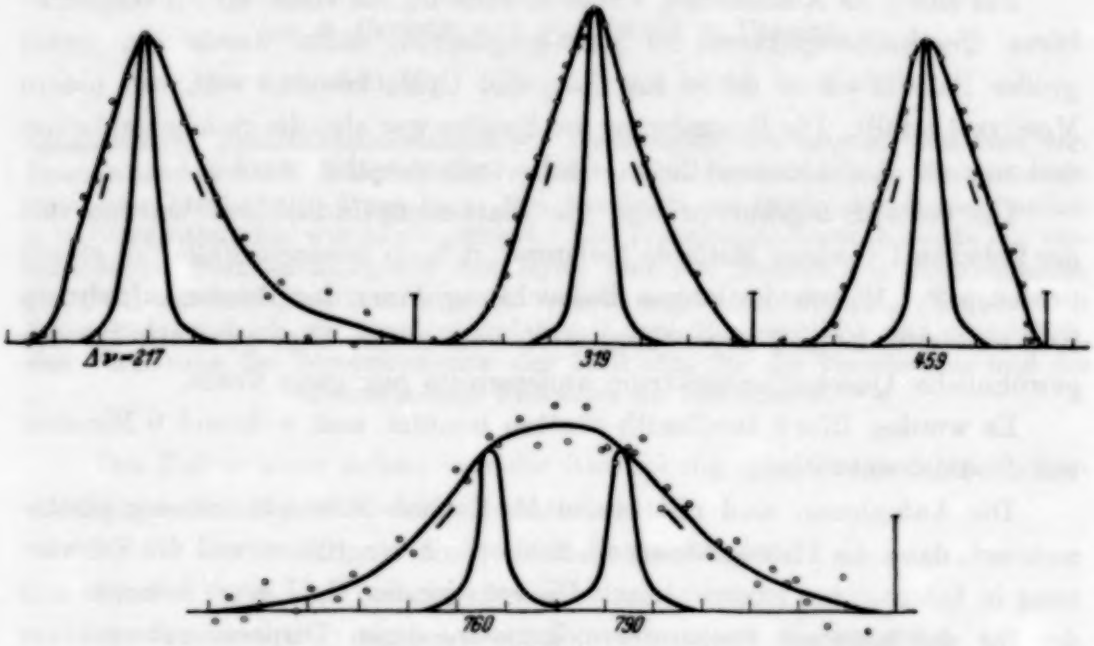


Fig. 1.

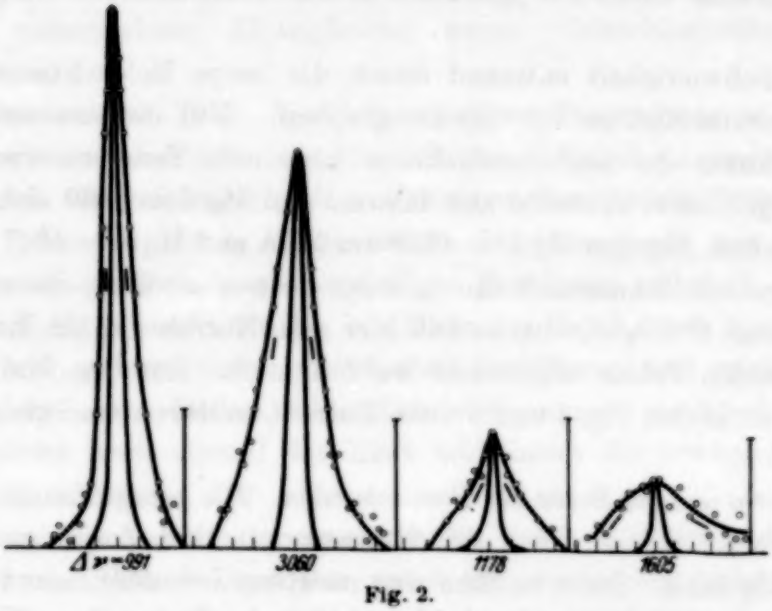


Fig. 2.

Wegen der kleinen Dispersion unserer Spektrographen ist die gemessene Breite der anregenden Linie hauptsächlich durch die Abbildung des Spektrographen verursacht.

Tabelle 1.

	Raman-Frequenz $\Delta\nu$	Anregende Linie λ	H. W. B. der anregenden Linie		H. W. B. der Ramanbande		Bemerkungen
			Wellenzahlen	Å	Wellenzahlen	Å	
CCl_4	217	4358	7	1,25	29,4	6,0	Nach Rot abschattiert
	313	—	—	—	30,0	6,1	Symmetrisch
	459	—	—	—	23,1	4,9	Etwas nach Violett absch.
	760–790	—	—	—	55,8	12,2	Dublett nicht gelöst
C_6H_6	991	4358	7	1,25	16,5	3,6	
	1178	—	—	—	25	5,05	
	1605	—	—	—	47,5	9,9	Dublett nicht gelöst
	3060	4047	10	1,70	27,8	5,65	Dublett n. Wood, nicht gelöst

Wir wollen jetzt die Breite der Ramanbanden mit der Breite der Ultrarotbanden vergleichen. Das ist möglich für die von uns benutzten Flüssigkeiten, weil die Ultrarotspektren dieser Substanzen gut untersucht sind[1]). Wir haben die gemessenen Durchlässigkeiten in Absorptionskoeffizienten umgerechnet und damit die Breite bestimmt. Die Breite der Absorptionsbande des flüssigen CCl_4, die der Ramanfrequenz $\Delta\nu = 775$ zugeordnet ist, ist etwa 90 Wellenzahlen. Für flüssiges Benzol ist es sehr auffallend, daß die in Wellenzahlen gemessene Breite, obwohl das untersuchte Wellenlängengebiet sehr ausgedehnt ist, für die verschiedenen Wellenlängen nicht sehr verschieden ist. Aber dies Resultat führt zu dem Schluß, daß, wenn eine Bande in der Nähe von $\lambda = 3\,\mu$ eine Breite B von etwa $0{,}3\,\mu$ hat, wie die Breite einer Bande, die in der Nähe von $\lambda = 14\,\mu$ liegt, die erste eine Breite in Wellenzahlen von etwa 390 und die andere von 12 hat; man findet also einen sehr großen Unterschied. Wie gesagt, bemerkt man diese Tatsache nicht in CCl_4, aber auch andere Substanzen, wie z. B. NH_3, PH_3 und AsH_3, die von Robertson und Fox[2]) in einem sehr ausgedehnten Spektralbereich untersucht worden sind, zeigen dieselbe Breite, die etwa 300 Wellenzahlen beträgt, für verschiedene Banden, die weit auseinander liegen (von $\lambda \sim 1{,}7$ bis $\lambda \sim 10\,\mu$).

Es muß jetzt untersucht werden, welchen Einfluß der Spektralapparat auf die Breite der Bande haben kann. Dazu haben wir nach der Methode von van Cittert für einen idealen Apparat (also mit unendlich schmalem

[1]) Die Daten für Benzol stammen von W. W. Coblentz, Infrared absorption Spectra, und für CCl_4 von Martin, Phys. Rev. **34**, 161—186, 1912.

[2]) R. Robertson u. J. J. Fox, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 161, 1928.

Spalt, mit einem Steinsalzprisma von 60° und einer Öffnung der Objektivlinse von 5 cm) die Ultrarotbreite für $\lambda = 3$ und $14\,\mu$ berechnet[1]).

Nach der van Cittertschen Formel ist die H. W. B. gegeben durch

$$B = \frac{0{,}43\,\lambda}{d\,a},$$

wo d = Durchmesser der Linse = 5 cm und

$$a = \frac{n_0(\lambda) - n_0(\lambda + \Delta\lambda)}{\sqrt{1 - \frac{1}{4}n^2(\lambda)}}$$

mit den oben ausgesprochenen Annahmen sind. Wenn man die Werte von Paschen für den Brechungsindex des Steinsalzes benutzt, bekommt man für

$\lambda = 3\,\mu$ $\quad B \sim 0{,}013$ Å
$\nu = 3000\ \text{cm}^{-1}$ $\quad 14\ \text{cm}^{-1}$ in Wellenzahlen

und für

$\lambda = 14\,\mu$ $\quad B \sim 0{,}13$ Å
$\nu = 700\ \text{cm}^{-1}$ $\quad 75\ \text{cm}^{-1}$ in Wellenzahlen.

Also gibt für das Wellenlängengebiet von etwa $3\,\mu$ die gemessene auch die wahre Breite, weil die durch den Spektralapparat bedingte Breite sehr klein ist; für das andere Wellenlängengebiet kann die Breite von etwa 75 Wellenzahlen nur durch den Spektralapparat verursacht sein. Man kann dann aus dem Gesagten schließen:

Die Ramanbande des Benzols mit $\Delta\nu = 991$[2]) die eine H. W. B. von etwa 16 Wellenzahlen hat, ist schmaler als die Ultrarotbande des Benzols in demselben Spektralbereich, aber für diese ist die gemessene Breite hauptsächlich durch den Spektralapparat bedingt, die könnte also dieselbe oder eine nur wenig größere H. W. B. haben.

Die Ramanbande des Benzols $\Delta\nu = 3060$, die sicher der Ultrarotbande $\lambda = 3\,\mu$ zugeordnet werden muß, ist viel schmaler als die Ultrarotbande, und hier ist ein Vergleich sicher gestattet.

Die Ramanbande des CCl_4 $\Delta\nu = 775$ (das Dublett) hat eine H. W. B. von etwa 60 Wellenzahlen; die Ultrarotbande hat eine H. W. B. von etwa 90 Wellenzahlen, aber diese kann dennoch durch den Spektralapparat bestimmt sein.

Die Verbreiterung der Ramanbande kann durch das Vorhandensein von Rotationsfrequenzen, die nicht gelöst sind, verursacht sein; die Theorie

---

[1]) Diese Berechnung wurde uns möglich gemacht durch eine Besprechung mit Herrn Dr. van Cittert, dem wir zu Dank verpflichtet sind.

[2]) Wie bekannt, ist die Ramanbande $\Delta\nu = 991$ keiner Ultrarotbande zugeordnet.

von Manneback[1]) zeigt, daß die Ramanbande als Rotationsschwingungsbande einen intensiven Q-Zweig und einen schwachen P- und R-Zweig haben muß. In dieser Weise kann man verstehen, warum die Banden im Ramaneffekt schmaler als die Ultrarotbande und nach Rot abschattiert sind. Die Rechnung von Manneback bezieht sich auf zweiatomige Moleküle. Wir finden, daß für mehratomige Moleküle seine Resultate nicht mehr zutreffen; man hat auch Violettabschattierung mindestens für die Ramanbande $\Delta\nu = 435$ des CCl_4. Langseth[2]) hat mit größerer Dispersion die Ramanbanden des CCl_4 untersucht. Er findet eine Aufspaltung in verschiedene Ramanfrequenzen, aber leider hat er seine Platten nicht photometriert, und daher ist über die Intensität der verschiedenen Komponenten nicht viel zu sagen, aber $\Delta\nu = 459$, die in drei Komponenten aufgespalten ist, gibt unbedingt eine schwache violette Frequenz und zwei ungefähr gleich starke rote Frequenzen. Diese letzte Tatsache kann die Violettabschattierung von $\Delta\nu = 459$ sehr gut erklären. Also sind die Erscheinungen viel komplizierter als für zweiatomige Moleküle.

Für CCl_4 war es auch möglich, die H. W. B. von zwei Stokesschen und zwei anti-Stokesschen Banden $\Delta\nu = 217$ und 319 zu messen. Wir haben folgende Resultate erhalten:

Für die beiden Banden $\Delta\nu = 217$ ist die Form innerhalb der Meßgenauigkeit genau gleich, aber für die Bande $\Delta\nu = 313$ zeigt die anti-Stokessche Bande eine größere Verbreiterung nach Rot.

Die Form der polarisierten Ramanbanden. Für CCl_4 haben wir noch das mit natürlichem Licht angeregte Ramanlicht durch ein Nicol, das mit

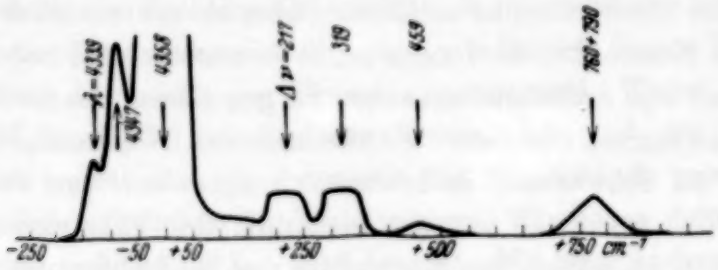


Fig. 3.

seinem elektrischen Vektor parallel zu dem einfallenden Strahl gestellt war, beobachtet. In dieser Weise haben wir die depolarisierte Komponente mit natürlicher Anregung photographiert. Die Aufnahme ist mit breitem Spalt genommen. Fig. 3 gibt die Hg-Linien $\lambda = 4339$, 4347 und 4358 und

[1]) C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.
[2]) A. Langseth, ebenda **72**, 350, 1931.

vier Banden des Ramanspektrums des CCl_4. Die Linien $\Delta\nu = 217$ und 319 sind nicht sehr schwach, weil sie fast vollständig depolarisiert sind; schwach ist aber $\Delta\nu = 459$.

Die Aufnahme ist mit breitem Spalt genommen; es sind also die kontinuierlichen Teile des Spektrums stark ausgeprägt. Man kann sehr gut erkennen, daß die vier Linien ganz verschieden aussehen; während die ersten beiden die Form des Spaltes (ein Rechteck) wiedergeben, sehen die anderen beiden viel mehr wie ein Dreieck aus. Das bedeutet, daß $\Delta\nu = 459$ viel mehr wie ein Kontinuum, also viel mehr verbreitert ist, währenddem $\Delta\nu = 775$ als Dublett ein Dreieck gibt. Wir kommen also zu dem Schluß, daß die Bande $\Delta\nu = 459$ in der Mitte stark polarisiert, aber sicher am Rande depolarisiert ist; die Banden $\Delta\nu = 217$ und 319 dagegen, obwohl stark depolarisiert, zeigen denselben oder fast denselben Depolarisationsgrad am Rande wie in der Mitte. Nach der Theorie von Manneback[1]) sind mindestens für zweiatomige Moleküle die Ränder einer Ramanbande, wenn sie eine Rotationsschwingungsbande und die Schwingung eine lineare Schwingung ist, depolarisiert.

Untersuchung des Kontinuums. Nachdem wir die Flüssigkeit ganz sorgfältig gereinigt und staubfrei gemacht hatten, so daß mit kleinem Spalt, in voller Übereinstimmung mit anderen Autoren, kein meßbares Kontinuum vorhanden war, war es doch interessant festzustellen, ob auch mit großem Spalt kein Kontinuum zu beobachten war. Es ist ja bekannt, daß die Intensität für ein Kontinuum fast proportional der Spaltbreite ist, und nachdem wir den Spalt 7,5 mal größer gewählt hatten, konnten wir mit der Möglichkeit rechnen, dies Kontinuum zu erhalten. Aber es war natürlich auch notwendig, das Kontinuum der Lampe selbst zu messen. Wir haben also mit breitem Spalt eine Aufnahme mit einem Sol genommen, um das Kontinuum der Lampe zu kennen, und dann die Aufnahmen mit CCl_4 und C_6H_6 gemacht; wir haben die Schwärzung in Intensität umgerechnet und für das Hg-Spektrum die Intensität auf die Intensität des Flüssigkeitsspektrums reduziert, und schließlich das Kontinuum des Hg-Lichtes von der Intensitätsverteilung des diffusen Lichtes abgezogen. Die Resultate ergeben, daß auch jetzt das CCl_4 kein meßbares Kontinuum zeigt, wohl aber C_6H_6 (s. Fig. 4). Es stellte sich heraus, daß die Intensität der Linien nicht in demselben Verhältnis geblieben ist wie in der Aufnahme mit kleinem Spalt. Die Linien, die wir schon als breite Banden gefunden haben, sind mit breitem Spalt intensiver als die schmalen Linien und zeigen nicht so deutlich wie jene die rechteckige Form des Spaltes. Das hat seinen Ursprung in der Tatsache,

[1]) C. Manneback, l. c.

daß für die schmale Linie die Flügel, also die *P*- und die *R*-Zweige der Rotationsschwingungsbande, weniger intensiv sind. Aber man kann noch ein Kontinuum wahrnehmen, das vielleicht nicht vollständig durch die Anwesenheit dieser Flügel zu erklären ist. Wie gesagt, ist dies für CCl_4 nicht der Fall. Wir wollen noch bemerken, daß die Ultrarotspektren dieser beiden Substanzen, wenn man die mit verschiedener Dicke erhaltenen Durchlässigkeitsmessungen in Absorptionskoeffizienten umrechnet, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, ein Kontinuum zeigen, und das Absorptionsspektrum des Benzols zeigt ein Kontinuum, das viel intensiver ist als das Kontinuum des CCl_4. Aber wir wollen damit nicht ohne weiteres sagen, daß dies Kontinuum, das als Wellenzahlenbereich mit dem Ultrarot übereinstimmt, direkt mit diesem in Verbindung steht.

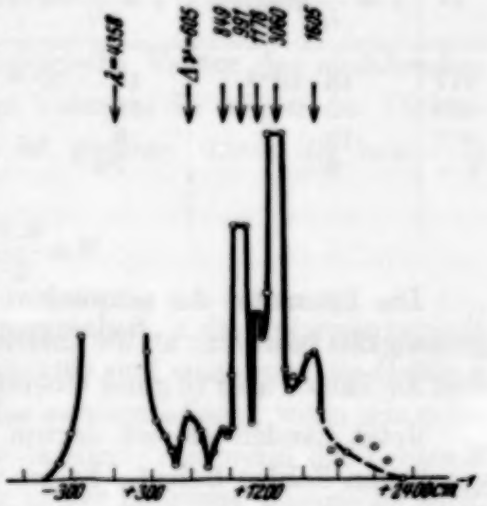


Fig. 4.

Intensität der Ramanbanden im Vergleich zum Rayleighlicht. Wir haben schließlich das Intensitätsverhältnis zwischen dem Maximalwert der Ramanbande und der Rayleighstrahlung gemessen.

Die experimentelle Anordnung war die oben schon angegebene. Die Flüssigkeiten waren staubfrei, und in dieser Weise konnte man sicher sein, daß das Licht, das in den Spektrographenspalt trat, nur molekular zerstreut war. Die gemessenen Intensitäten sind diejenigen von Banden, die von Hg $\lambda = 4358$, ausgenommen $\Delta\nu = 3060$ von Benzol, angeregt sind. Wegen der großen Intensitätsunterschiede zwischen der Ramanbande und der anregenden Rayleighlinie mußte man die Intensität der Ramanbande zuerst im Verhältnis zu einer schwachen Hg-Linie messen. Wir haben dafür einerseits $\lambda = 4339$ und andererseits $\lambda = 4916$ benutzt. Mit einer Änderung des Abstandes zwischen Spektrograph und Hg-Lampe konnten wir das Intensitätsverhältnis von $\lambda = 4339$ zu 4358 bestimmen, währenddem Herr D. Vermeulen so freundlich war, das Verhältnis $\lambda = 4916$ zu 4358 visuell photometrisch zu messen[1]). Beide Methoden zeigen eine gute Übereinstimmung. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate.

[1]) Die Messungen sind mit einer neuen Apparatur des Utrechter Instituts ausgeführt. Vgl. L. S. Ornstein, Frl. J. G. Eymers u. D. Vermeulen, ZS. f. Phys. **75**, 575, 1932.

Tabelle 2.

CCl_4			C_6H_6		
$\Delta\nu$	$c = \frac{I_r}{I_t}$ gemessen	$c = \frac{I_r}{I_t}$ Daure	$\Delta\nu$	$c = \frac{I_r}{I_t}$ gemessen	$c = \frac{I_r}{I_t}$ Daure
217	$18 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	605	$1{,}28 \cdot 10^{-3}$	
313	22	13	849	0,93	
459	16	6	991	10,9	$5 \cdot 10^{-3}$
775	6	7,5	1178	2,4	1,5
			1605	1,8	2,5
			3060	6,6	7

Die Intensität der schwachen Banden ist natürlich mit kleinerer Meßgenauigkeit bestimmt als die Intensität der starken Banden. Im allgemeinen sind die Zahlen aber in guter Übereinstimmung mit den Zahlen von Daure[1]).

Jetzt handelt es sich darum, zu untersuchen, welche Bedeutung die gegebenen Zahlen haben. Es ist wohl klar, daß man für eine Flüssigkeit nicht ohne weiteres die gegebenen Zahlen als das Verhältnis der Streumomente für die verschobene und die unverschobene Frequenz ansehen kann, aber von diesen Zahlen aus kann man doch wohl die molekularen Eigenschaften bestimmen. Dazu muß man wissen: wie drückt sich die Intensität der von einer Flüssigkeit ausgesandten Raman- in Rayleighstrahlung aus.

Wir nehmen an, daß die Strahlung in einer Richtung senkrecht zu der anregenden Strahlung ausgesandt ist. Auf den Spektrographenspalt trifft die Strahlung mit derselben Frequenz ν der einfallenden Strahlung und mit der verschiedenen Frequenz $\nu - \nu_{rs}$. Sei dt das Volumenelement, das klein ist im Vergleich zu der Wellenlänge, aber eine große Zahl Moleküle enthält. Die Intensität der Strahlung, die von diesem Volumenelement herrührt, wird durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$I' = \text{Const} \frac{n^4}{\lambda^4} \overline{(\mathsf{M})^2},$$

wo M das resultierende elektrische Moment aller Teilchen bedeutet, die in dem Volumen $d\tau$ enthalten sind und die mit der Frequenz $\nu = c/\lambda$ schwingen. Nach der Lorentzschen Theorie[2]) der Rayleighstrahlung, die diese Erscheinung als eine Folge der Dichteschwankungen des Mediums ansieht, ist M durch alle verschiedenen Moleküle im Volumen $d\tau$ bedingt, unter

[1]) P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929.
[2]) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique.

der Annahme, daß alle Teilchen für die Rayleighstrahlung kohärent schwingen. Das Moment M ist gegeben durch

$$\mathsf{M} = \frac{\Delta\,(n^2)}{n^2}\,E\,d\tau,$$

wo n der Brechungsindex und E der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes und Δn die Änderung von n im Volumen $d\tau$ wegen der Dichteschwankungen bedeutet. Die Größe n ist gegeben durch die bekannte Formel:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3}\,\alpha N,$$

wo N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, α die Polarisierbarkeit des Moleküls und d die Dichte ist. Die Moleküle sind anisotrop; die Größe α ist dann ein Tensor und infolgedessen ist das zerstreute Licht, wenn mit polarisierter Strahlung angeregt, teilweise depolarisiert; also wenn der Vektor E die Richtung x hat und die Beobachtung in der Richtung y gemacht wird, hat das Moment M zwei Komponenten M_x und M_z, und man muß, angenommen, daß die Moleküle alle möglichen Orientierungen annehmen können, das Quadrat der Momente M_x und M_z über alle möglichen Orientierungen mitteln, um die ausgesandte Strahlung zu erhalten. Wenn die beiden Größen A und B in folgender Weise definiert sind:

$$A = \sum_i \alpha_{ii} \qquad B = \tfrac{1}{2}\sum_i\sum_k (\alpha_{ii}\alpha_{kk} - \alpha_{ik}^2),$$

so erzeugt der elektrische Vektor E_x des einfallenden Lichtes die Momente:

$$\overline{|M_x|^2} = {}^1/_{15}\,(3\,A^2 - 4\,B)\,\overline{E_x^2}, \quad \overline{|M_z|^2} = {}^1/_{15}\,(A^2 - 3\,B)\,\overline{E_x^2}$$

und $\overline{E_y}$ gibt

$$\overline{|M_x|^2} = {}^1/_{15}\,(A^2 - 3\,B)\,\overline{E_y^2}, \quad \overline{|M_z|^2} = {}^1/_{15}\,(A^2 - 3\,B)\,\overline{E_y^2}.$$

Die totale Intensität des einfallenden Lichtes sei:

$$I = \frac{c^2}{2\,V}\,(\overline{E_x^2} + \overline{E_y^2}),$$

so hat man für das diffuse Licht mit derselben Frequenz ν des einfallenden Lichtes die Intensität I_t:

$$I_t = \text{Const}\; I \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{kT\beta N^2}{\lambda^4}\,\frac{1}{15}[(2\,A^2 - B) + 4\,(A^2 - 3\,B)]\,d\tau, \quad (1)$$

wo kT die übliche Bedeutung hat und β die Kompressibilität der Flüssigkeit ist.

Wenn man den Depolarisationsfaktor für natürliches Licht

$$\Delta = \frac{2|M_z|^2}{|M_x|^2 + |M_z|^2}$$

benutzt, kann man (1) in folgende Formel umformen:

$$I_t = \text{Const}\, I \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \frac{kT\beta N^2}{\lambda^4} \frac{1+\Delta}{1-{}^7/_6\Delta} \left(\frac{A}{3}\right)^2 d\tau.$$

Die Berechnung der Intensität I_r der Ramanstrahlung, die von demselben Volumenelement $d\tau$ ausgesendet wird, ist mit derselben Methodik durchzuführen, aber in diesem Falle ist das Moment eines Moleküls, das mit der Frequenz $\nu - \nu_{rs}$ schwingt, durch die Kramers-Heisenbergsche Formel gegeben:

$$M_{rs} = \frac{1}{4h}\left\{\sum_n \frac{a_{ns}(a_{sn}E)}{\nu_{sn}+\nu} - \frac{a_{ns}(a_{rn}E)}{\nu_{rn}+\nu}\right\} e^{2\pi i E(\nu-\nu_{rs})t + \delta_{rs}} = \alpha_{rs}E.$$

Jedes Molekül schwingt mit einer verschiedenen Phasenkonstante δ_{rs}. Wenn wir das Quadratmittel $\overline{|M_{rs}|^2}$ von M_{rs} brauchen, müssen wir uns also erinnern, daß jedes Molekül inkohärent mit den anderen schwingt, und infolgedessen ist $\overline{|M_{rs}|^2}$ gegeben durch:

$$\overline{|M_{rs}|^2} = \overline{|M_{rs}|^2} N d\tau.$$

Für $\overline{|M_{rs}|^2}$ erhält man natürlich dasselbe Resultat wie für $\overline{|M|^2}$, also gibt E_x

$$\overline{|M_{rs_x}|^2} = {}^1/_{15}(3A_{rs}^2 - 4B_{rs})\overline{E_x^2}, \quad \overline{|M_{rs_z}|^2} = {}^1/_{15}(A_{rs}^2 - 3B_{rs})\overline{E_z^2}$$

und E_y

$$\overline{|M_{rs_x}|^2} = {}^1/_{15}(A_{rs}^2 - 3B_{rs})\overline{E_y^2}, \quad \overline{|M_{rs_z}|^2} = {}^1/_{15}(A_{rs}^2 - 3B_{rs})\overline{E_y^2}.$$

Man hat also als Intensität I_r der Ramanstrahlung:

$$I_r = \text{Const}\, I \frac{n^4}{\lambda'^4} N d\tau\, {}^1/_{15}[2A_{rs}^2 - B_{rs} + 4(A_{rs}^2 - 3B_{rs})]. \qquad (2)$$

Man kann, wie mit Formel (1) auch ausgeführt ist, die Größe $[2A_{rs}^2 - B_{rs} - 4(A_{rs}^2 - 3B_{rs})]$ durch die Größe $(A_{rs}/3)^2$ und den Depolarisationsgrad Δ_r ausdrücken:

$$I_r = \text{Const}\, I \frac{n^4}{\lambda'^4} N dt \left(\frac{A_{rs}}{3}\right)^2 \frac{1+\Delta_r}{1-{}^7/_6\Delta_r}, \qquad (3)$$

aber bei der Ramanstrahlung kann es auch vorkommen, daß $(A_{rs}/3)^2 \sim 0$ und $\Delta_r \sim {}^6/_7$ wird; dann ist die Formel (3) nicht brauchbar, und es ist viel besser, für die Berechnung Formel (2) zu benutzen.

Wir können jetzt die Bedeutung des Verhältnisses $c = I_r/I_t$ finden. Wir finden tatsächlich, wenn wir, um noch einfachere Ausdrücke zu bekommen, die Größe γ^2 in folgender Weise definieren:

$$\gamma^2 = A^2 - 3B,$$

daß

$$c = \frac{I_r}{I_t} = \left(\frac{\lambda'}{\lambda}\right)^4 \cdot \frac{n^4}{\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2} \cdot \frac{1 - {}^7/_6 \Delta_t}{1 + \Delta_t} \cdot \frac{\left(\frac{5 A_{rs}^2 - 13 \gamma_{rs}^2}{45}\right)}{\left(\frac{A}{3}\right)^2} \cdot \frac{1}{kT\beta N}.$$

Die Größe c gibt jetzt also bei Kenntnis aller Größen kT, β, n, Δ, λ und λ' die Möglichkeit, die Molekulargröße

$$\left(\frac{\frac{5 A_{rs}^2 - 13 \gamma_{rs}^2}{45}}{\left(\frac{A}{3}\right)^2}\right)$$

zu bestimmen.

Für gut polarisierte Banden kann man den Ausdruck $\left(\frac{5 A_{rs}^2 - 13 \gamma_{rs}^2}{45}\right)$ natürlich wohl umformen in $\left(\frac{A_{rs}}{3}\right)^2 \frac{1 + \Delta_r}{1 - {}^7/_6 \Delta_r}$.

Tabelle 3. CCl_4.

$\Delta\nu$	$\frac{5 A_{rs}^2 + 13 \gamma_{rs}^2}{45} : \left(\frac{A}{3}\right)^2$
217	$2{,}22 \cdot 10^{-4}$
319	2,80
459	2,07
775	0,77

Für CCl_4 liefert die Rechnung Tabelle 3, wobei angenommen ist, daß $N = \frac{d}{M} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 6{,}3 \cdot 10^{21}$, denn d = Dichte und M = Molekulargewicht, $\beta = 10{,}39 \cdot 10^{-11}$ in dyn/cm², $n = 1{,}45$ und $\Delta_t = 0{,}045$.

Für C_6H_6 stehen die Resultate in Tabelle 4 und hier ist

$$N = 6{,}83 \cdot 10^{21}, \quad \beta = 9{,}7 \cdot 10^{-11}, \quad n = 1{,}52 \quad \text{und} \quad \Delta_t = 0{,}47.$$

Wir können also sagen, daß es mit unserer Rechnung möglich ist, die Größenordnung des Mittelwertes des Quadrates des Momentes eines Moleküls, das mit Ramanfrequenz schwingt, anzugeben, und das ist für eine

intensive Bande des Benzols z. B. $4{,}3 \cdot 10^{-4}$mal kleiner als das Moment des mit der anregenden Frequenz schwingenden Moleküls. Das Verhältnis zwischen den Amplituden ist also $\sqrt{4{,}3 \cdot 10^{-4}} = 2{,}1 \cdot 10^{-2}$.

Tabelle 4. C_6H_6.

$\Delta\nu$	$\frac{5A_{rs}^2 + 13\gamma_{rs}^2}{45} \Big/ \left(\frac{A}{3}\right)^2$
605	$0{,}46 \cdot 10^{-4}$
849	0,36
991	4,3
1178	0,96
1605	0,78
3060	3,7

Nun hat Manneback die Theorie des Ramaneffektes für den Fall eines zweiatomigen Moleküls gegeben, und Placzek[1]) hat die Theorie auf ein beliebiges kompliziertes Molekül ausgedehnt, mindestens für die wichtigsten qualitativen Resultate. Die beiden Autoren nehmen an, daß die Polarisierbarkeit α eines Moleküls eine Funktion des Kernabstandes R und der einfallenden Frequenz ist, die in eine Reihe entwickelt werden kann:

$$\alpha(R, \nu) = \alpha_0(R_0, \nu) + \alpha'(R_0, \nu)\frac{R - R_0}{R_0} + \cdots \qquad (4)$$

Das erste Glied, das die Polarisierbarkeit mit dem mittleren Gleichgewichtsabstand der Kerne im Grundzustand gibt, bedingt die Rayleighstrahlung, die anderen Glieder bedingen die Ramanstrahlung.

Wenn man $R - R_0 = \varrho$ und $kR_0 = \varrho_0$ definiert, bekommt man für den Parameter

$$\frac{R - R_0}{R_0} = k\frac{\varrho_0}{\varrho},$$

wobei

$$k = \sqrt{\frac{\nu_{\text{rot}}}{\nu_{\text{osc}}}} \sim \sqrt{\frac{\nu_{\text{osc}}}{\nu_{\text{el}}}} \sim \sqrt[4]{\frac{m}{M}}.$$

In diesem Ausdruck sind ν_{rot}, ν_{osc} und ν_{el} diejenigen Frequenzen, die der Rotation, der Schwingung oder dem Elektronensprung zugeordnet sind, m ist die Masse des Elektrons und M die Masse des Kerns.

[1]) G. Placzek, ZS. f. Phys. **70**, 84, 1931.

Die Mannebacksche Berechnung der Intensität der Strahlung gibt als Resultat, daß das Verhältnis der Amplituden der Streumomente in Raman- und Rayleighfällen etwa

$$K\frac{\alpha'}{\alpha_0}$$

ist, wobei α' und α_0 durch Formel (4) definiert sind.

Die Werte von k können wir für die untersuchten komplizierten Moleküle nicht genau vorhersagen. Die Größenordnung wird wohl etwa $4 \cdot 10^{-2}$ sein (für N_2, $k = 4{,}1 \cdot 10^{-2}$ und für O_2, $k = 4{,}3 \cdot 10^{-2}$).

Die experimentellen Zahlen von $k\frac{\alpha'}{\alpha_0}$, die wir für die untersuchten Flüssigkeiten erhalten haben (s. Tabelle 3 und 4), gehen von 0,2 bis $2{,}0 \cdot 10^{-2}$. Wir können also sagen, daß es mit unserer Berechnung möglich ist, die Größe α', also die Zunahme oder Abnahme der Polarisierbarkeit eines Moleküls pro Einheit relativer Kernabstandsänderung infolge der Schwingungsanregung, zu bestimmen. Wir erhalten so das merkwürdige Resultat, daß, wenigstens für die starken Ramanbanden, α' von derselben Größenordnung wie die Polarisierbarkeit des Moleküls wie α ist. Man wird bald untersuchen, ob dieses Resultat für einfache Moleküle zu interpretieren ist.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ornstein für die Benutzung der Apparate seines Instituts und für sein förderndes Interesse an unseren Versuchen zu danken.

Einer von uns verdankt einem Stipendium der Reale Accademia d'Italia die Möglichkeit seines Aufenthaltes in Holland.

Ionisierung und Anregung durch Ionenstoß.

Von **W. Welzel** in Karlsruhe und **O. Beeck** in Pasadena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1932.)

Messungen von Ionisierungsausbeuten bei Edelgasen durch Stoß positiver Alkaliionen haben bei hohen und ziemlich scharfen Einsatzpotentialen einen plötzlichen Ausbeuteanstieg ergeben. Diese Erscheinung wird im Sinne eines Augereffektes erklärt. Die Diskussion des Mechanismus des Stoßes zweier Atome (oder Ionen) zeigt, wie hierdurch Anregungen, Ionisierungen und gleichzeitige Anregungen und Ionisierungen wie auch mehrfache Anregungen zustande kommen können.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Zusammenstoß von zwei Atomen zu untersuchen, unter Bedingungen, wie sie beim sogenannten Ionenstoß vorliegen. Den Ionenstoß sehen wir nämlich ganz einfach in einem Zusammenstoß zweier Atome mit sehr beträchtlichen kinetischen Energien der Relativbewegung an, dagegen wollen wir der Ionennatur des einen Atoms (seiner positiven Ladung) keinen wesentlichen Einfluß einräumen. Die positive Ladung der Ionen scheint uns nur insofern von Wichtigkeit, als es mit ihrer Hilfe gelingt, ihnen durch elektrische Felder große kinetische Energien zuzuführen.

Experimentell ist der Zusammenstoß von positiven Alkaliionen mit Edelgasatomen besonders gut untersucht[1]). Als Folge des Zusammenstoßes der genannten Partikel kann eine Elektronenabspaltung eintreten, die sicherlich von einer Ionisation der Edelgase herrührt, einer Ionisation durch Ionenstoß. Dieser Vorgang gehorcht folgenden empirischen Regeln:

1. Die Ionisation der Edelgase durch positive Alkaliionen setzt bei sehr verschiedenen, unerwartet hohen (100 bis 500 Volt) Ionengeschwindigkeiten ein, in vielen Fällen mit einer bemerkenswerten Schärfe.

2. Bei einem Edelgas liegt die Einsatzionengeschwindigkeit (Einsatzspannung) für dasjenige Alkaliion am niedrigsten, das dem Edelgas im periodischen System am nächsten steht. Diese Regel wird allerdings durch das K^+-Ion etwas gestört. Die Tabelle 1 gibt die Werte der Einsatzspannungen für die verschiedenen Atompaare.

---

[1]) O. Beeck, Ann. d. Phys. (5) **6**, 1001, 1930; derselbe u. J. C. Mouzon, ebenda (5) **11**, 737, 858, 1931.

Tabelle 1.

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Ne . . .	307	175	320	423	437
Ar . . .	100	105	95	180	365
Kr . . .	420?	400?	80	100	143
Xe . . .	250	360?	120	145	105

Besonders überraschend ist die Höhe der scharfen Einsatzpotentiale, da die Ionisierungsspannungen der Edelgase um eine volle Größenordnung tiefer liegen. Die angeführten Versuche schließen zwar nicht aus, daß auch eine minimale Ionisierung der Edelgase bei geringeren Ionengeschwindigkeiten stattfindet, diese ist aber mit der benutzten Versuchsanordnung unmeßbar. Jedenfalls wächst bei den den Einsatzpotentialen entsprechenden Ionengeschwindigkeiten die Ausbeute an Edelgasionen derart an, daß es sicher ist, daß bei diesen Werten der kinetischen Energie ein besonderer Mechanismus des Stoßionisierungsprozesses einsetzt.

Da es nicht möglich ist, den Stoßvorgang wirklich wellenmechanisch durchzurechnen, weil keine plausible Vereinfachung des Problems zulässig ist, ist es am zweckmäßigsten, den Vorgang mit *verschiedenen* Methoden der Atom- und Molekültheorie anzugreifen. Keine dieser Methoden kann allerdings ein wirklich richtiges Bild liefern, aber wir gewinnen Grenzfälle, zwischen denen unser wirklicher Prozeß sich abspielt.

1. Verhalten der einzelnen Elektronen im Zweizentrensystem. Die Bewegung der beiden zusammenstoßenden Atome sei als hinreichend langsam gedacht, so daß die Elektronenkonfiguration und Elektronenenergie in Abhängigkeit vom Kernabstand r als *Parameter* dargestellt werden kann. Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Elektronen sollen nur insoweit berücksichtigt werden, daß es noch Sinn hat, die Einzelelektronen und ihre Quantenzahlen voneinander zu unterscheiden[1]). Unter diesen Voraussetzungen können wir jetzt über das Verhalten der Elektronen beim Stoß Angaben machen. Der einfachste denkbare Fall ist der Zusammenstoß eines He-Atoms mit einem Li^+-Ion, der allerdings experimentell nicht genügend untersucht ist. Dieses Zweizentrensystem $HeLi^+$ ist dem System He_2, das gut bekannt ist[2]), analog, und die vier Elektronen sind als $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2$ zu bezeichnen. Wären nun die Elektronen tatsächlich unabhängig, so müßte die Elektronenenergie/Kernabstandkurve[3]) dieses Zu-

[1]) Ausführlicheres hierzu siehe W. Weizel, Handbuch d. Experimentalphysik, Erg.-Bd. I, S. 21ff.

[2]) Ebenda S. 252; W. Weizel, Phys. Rev. **38**, 642, 1931.

[3]) Gewöhnlich bezeichnet man diese Kurve als „Potentialkurve".

standes, bei abnehmendem Kernabstand die zu den Elektronen $(1s\sigma)^2 2p\sigma 2s\sigma$ und $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2$ gehörigen Kurven schneiden (s. Fig. 1). Es würde nämlich der $(1s\sigma)^2 (2p\sigma)^2$-Zustand beim Verschmelzen der He-Kerne zu einem Berylliumkern in einen $1s^2 2p^2$-Be-Zustand, $(1s\sigma)^2 2p\sigma 2s\sigma$ aber in den tieferliegenden $1s^2 2s 2p$ P-Zustand des Be und $(1s\sigma)^2 (2s\sigma)^2$ in den $1s^2 2s^2\,{}^1S$-Grundzustand des Berylliums übergehen. Die $2p\sigma$-Elektronen des He_2-Systems also, die bei großen Kernabständen unangeregt sind, würden lediglich durch Annäherung der beiden Zentren zu angeregten Elektronen werden, ohne dabei ihren $2p\sigma$-Charakter ändern zu müssen. Eine Änderung des Kernabstandes bedeutet demnach eine Anregung von zwei Elektronen. *Jedoch ist hierbei die Wechselwirkung der Elektronen außer acht gelassen.* Hat man es nicht mit dem einfachen Fall des $HeLi^+$ oder He_2 zu tun, sondern etwa mit $NeNa^+$ oder Ne_2, so ist das Problem wegen der großen Zahl der Elektronen weniger übersichtlich; man hat auch nicht ein bekanntes Molekül wie He_2 als Leitlinie und die notwendige Unabhängigkeit der Elektronen ist noch fragwürdiger geworden. Qualitativ kann man aber die Überlegung bei He_2 übertragen. Bei Annäherung der beiden Kerne wird eine größere Zahl von Elektronen angeregt, die bei größerem Kernabstand unangeregt waren. (Bei völliger Unabhängigkeit der Elektronen würde man zehn angeregte erhalten.)

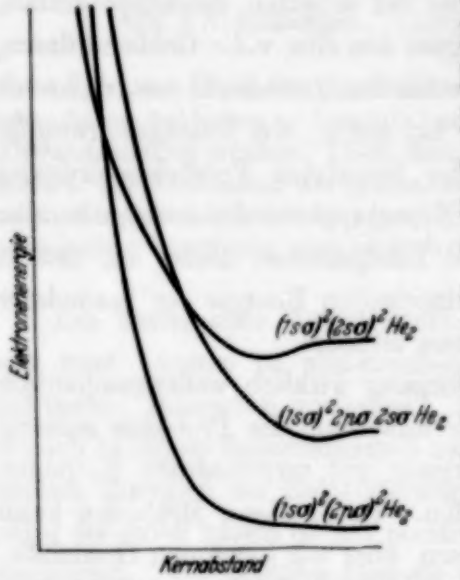


Fig. 1. Überschneidungen der Energiekurven zweier zusammenstoßender Heliumatome. 1/3 natürl. Größe.

Bevor wir den Zusammenstoß mit anderen Hilfsmitteln untersuchen, wollen wir zuerst überlegen, wie sich die bisherige Überlegung ändert, wenn wir nicht zwei Atome mit Edelgascharakter zum Stoß bringen, sondern beliebige Atome. Der Unterschied besteht ausschließlich darin, daß bei solchen Atomen mehrere Möglichkeiten der gegenseitigen Einwirkung der Atome bestehen. Beim Zusammenstoß von zwei normalen Stickstoffatomen im ${}^4S$-Zustand z. B. gibt es vier mögliche Zustände des Zweizentrensystems[1]). Einer von ihnen entspricht dem gewöhnlichen Stickstoffmolekül N_2 und seine Elektronen heißen bei völliger Unabhängigkeit

[1]) Die Zustände ${}^1\Sigma$, ${}^3\Sigma$, ${}^5\Sigma$ und ${}^7\Sigma$.

$(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,(2s\sigma)^2\,(3p\sigma)^2\,(2p\pi)^4\,(3d\sigma)^2$. Bei der Verschmelzung der Kerne würde ein $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3p^2\,3d^2$-Si-Atom mit nur zwei angeregten Elektronen entstehen. Dies ist aber fast bedeutungslos, da bestimmt die Wechselwirkungen groß genug sind, um die $3d$-Elektronen in $3s$ überzuführen. Die drei anderen Zustände des N_2-Zweizentrensystems hingegen führen zur Anregung einer größeren Zahl von Elektronen, so daß bei ihnen der Stoß ähnlich wie beim System Edelgas—Alkaliion abläuft.

2. Die räumliche Elektronenverteilung. Der oben geschilderte Prozeß der Anregung der Elektronen bei der Annäherung der Kerne gewinnt anschauliche Bedeutung, wenn man die räumliche Elektronendichte betrachtet, die durch die Norm der Eigenfunktion $\psi\psi^*$ gegeben ist. Dabei seien die Elektronen noch immer als unabhängig gedacht[1]). Als Beispiel diene wieder das He_2-System mit den Elektronen $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2$. Die Eigenfunktionen der $1s\sigma$-Elektronen besitzen keinen Knoten und diese befinden sich deshalb im wesentlichen in der Nähe der Kerne und zwischen diesen. Da also dort eine große Elektronendichte herrscht, wird das Potential auf weitere Elektronen dort positive Werte[2]) besitzen. Bei dem System Ne_2 liegt die Sache ähnlich. Schreibt man die Elektronen wieder

$$(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2\,(2s\sigma)^2\,(3p\sigma)^2\,(2p\pi)^4\,(3d\sigma)^2\,(3d\pi)^4\,(4f\sigma)^2,$$

so entsprechen $(1s\sigma)^2$ und $(2p\sigma)^2$ den K-Schalen der beiden Atome und können solange außer Betracht bleiben, als die Annäherung der Atome nicht so weit getrieben wird, daß auch die K-Schalen sich durchdringen. Die bindenden Elektronen $(2s\sigma)^2$ und $(2p\pi)^4$ nehmen den Raum um und zwischen den Kernen ein, auch $(3p\sigma)^2$, $(3d\sigma)^2$ und $(3d\pi)^4$ werden sich noch in relativer Nähe der Kerne befinden, wenn die Annäherung mäßig ist. Alle diese Elektronen erhöhen nun das Potential für die Elektronen $(4f\sigma)^2$ in der Nähe der Kerne beträchtlich. Diese werden so in mehr und mehr große Entfernungen abgedrängt werden, wenn die Kerne sich annähern. Diese Abdrängung ist das, was wir als Anregung im obigen Sinne auffassen. Zu einer Loslösung der Elektronen $(4f\sigma)^2$ kommt es jedoch nicht, da unter allen Umständen das Potential in großen Entfernungen negative Werte besitzt, wenn sich schließlich doch das Coulombsche Gesetz durchsetzt. Die Fig. 2 zeigt schematisch das Potential auf ein solches Elektron in verschiedenen Stadien der Annäherung. Dabei ist nur die Abhängigkeit in

[1]) „Unabhängig" heißt nicht ohne gegenseitige Wechselwirkung, sondern solche Wechselwirkungen, daß den Einzelelektronen noch Quantenzahlen zukommen.

[2]) Besonders bei kleinem Kernabstand, wenn die Elektronen zusammengedrängt sind.

der Koordinate der Kernverbindungslinie berücksichtigt, senkrecht zu ihr muß V in irgendeiner Weise monoton dem Werte 0 für das Unendliche zustreben.

3. Berücksichtigung von Wechselwirkungen. Die bisherigen Überlegungen führen uns noch nicht zum Verständnis des Stoßprozesses und seinen Folgen. Es werden zwar bei der Annäherung der Atome (Atom und Ion) Elektronen angeregt und zwar mehrere, aber es findet keine Abtrennung statt, und beim Wiederentfernen der Kerne werden auch die Anregungen automatisch rückgängig gemacht. Die Stoßionisation kann erst verständlich werden, wenn wir solche Wechselwirkungen zwischen den Elektronen berücksichtigen, daß die Quantenzahlen des einzelnen Elektrons im Zweizentrensystem verwaschen werden[1]).

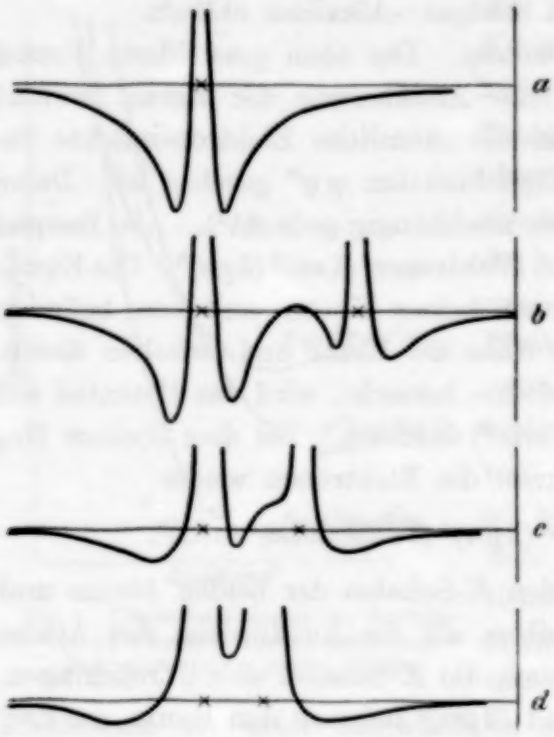


Fig. 2. Potential auf ein Elektron bei verschiedenen Stadien a, b, c, d der Annäherung. Durch × sind die Atomkerne angedeutet. Die Anregung der Elektronen zeigt sich im Flacherwerden und Nachaußenwirken der Potentialminima. $^1/_2$ natürliche Größe.

Diese Wechselwirkungen verursachen nun eine Reihe von möglichen Vorgängen bei der Annäherung der Kerne. Dies möge zunächst wieder am He_2-Fall diskutiert sein. An Stelle des Schnittpunktes der Energie-Kernabstandskurven der Elektronen $(1s\sigma)^2\,(2p\sigma)^2$ und $(1s\sigma)^2\,(2s\sigma)^2$ tritt infolge der Wechselwirkungen ein Störgebiet auf. Dies hat zur Folge, daß bei starker Annäherung der Kerne statt der Elektronenkonfiguration $1s^2\,2p^2$ auch die Konfiguration $1s^2\,2s^2$ entstehen kann und in einem Teil der Fälle auch entsteht. Das heißt soviel, als daß die Anregung der Elektronen auch vermieden werden kann. Umgekehrt kann aber jetzt beim Sichentfernen der Kerne beim Durchlaufen des Störgebietes eine Umlagerung der $(2p\sigma)^2$-Elektronen in $2s\sigma^2$ stattfinden, so daß beim Trennen der Atome die Anregung noch vorhanden ist, was ebenfalls in einem Teil der Fälle eintreten wird. Die Wechselwirkungen, die bei der Annäherung die Anregung

[1]) W. Weizel, Handbuch d. Experimentalphysik, Erg.-Bd. I. S. 46.

zum Teil verhindern, erhalten statt dessen die Anregung zum Teil auch nach der Trennung[1]). Für das Hinterbleiben der Anregung nach dem Stoß ist ein mittlerer Grad von Wechselwirkung günstig. Ist die Wechselwirkung zu klein, so ist bei der Annäherung die Anregung zwar vorhanden, bildet sich aber fast restlos beim Trennen zurück. Ist die Wechselwirkung zu groß, so wird beim Annähern keine Anregung stattfinden, und beim Trennen der Atome geht der Vorgang genau so rückwärts. Die Zuordnungsmehrdeutigkeit ist also für die tatsächlich resultierende Anregung erforderlich[2]).

Ein zweiter Effekt, der durch die Wechselwirkungen ermöglicht wird, ist der Augereffekt. Hat man im Zustand großer Annäherung der Kerne mehrere angeregte Elektronen, die miteinander wechselwirken, so kann auf Kosten der Anregung von mehreren ein Elektron ionisiert werden

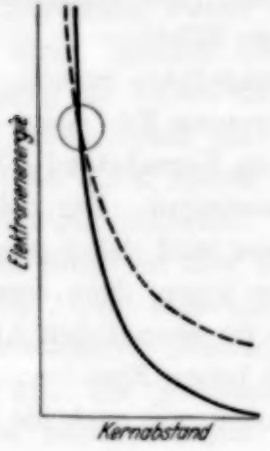


Fig. 3.
Ausgezogen: Kurve der normalen Atome, punktiert: Kurve des ionisierten Systems. ○: Störgebiet.

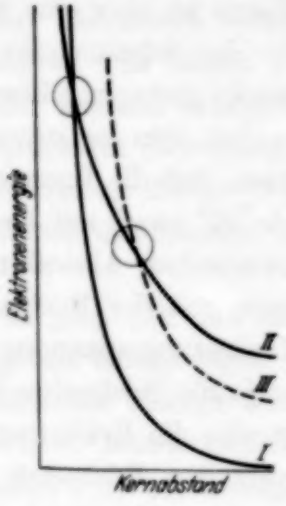


Fig. 4.
I: normaler Zustand, II: doppelte Anregung, III: Ionisation.
○: Störgebiete.

$^1/_2$ bis $^1/_3$ natürlicher Größe.

Um die Beschreibungsart des Zweizentrensystems zu gebrauchen, sagt man: Die Energiekurve des Normalzustandes, etwa Ne_2 (oder $NeNa^+$), schneidet die Kurve des ionisierten Zustandes, etwa Ne_2^+ (oder Ne^+Na^+), und es bildet sich ein Störgebiet aus (Fig. 3). Der Übergang von der einen zur anderen Kurve bedeutet dann Ionisation.

Dieser Augereffekt kann bei kleinen Kernabständen unmittelbar auftreten, es ist aber auch denkbar, daß er sozusagen als Sekundäreffekt eintritt. Es kann z. B. die ursprüngliche Kurve (I in Fig. 4) die Ionenkurve (III) nicht schneiden, sondern eine Kurve (II), die zu einem doppelt

[1]) Dieser Vorgang erinnert sehr an die Prädissoziation.
[2]) W. Weizel, Handbuch d. Experimentalphysik, Erg.-Bd. I, S. 46ff.

angeregten Atom nach der Trennung gehört. In einem solchen Falle setzt der Augereffekt erst nach der Trennung (bzw. bei fast völliger Trennung) der Atome ein.

Schließlich möge noch erwähnt werden, daß es durchaus möglich ist, daß von der Energiekurve des Normalzustandes die Kurve, die zu einem angeregten Ion gehört, eher geschnitten wird als die zu dem unangeregten Ion gehörige. In einem solchen Falle würde das Endprodukt des Zusammenstoßes ein angeregtes Atom und ein Ion oder ein angeregtes Ion sein.

Die Voraussetzung für alle genannten Ereignisse, sowohl Anregung wie auch Ionisierung und gleichzeitige Ionisierung und Anregung durch Atomstoß ist stets, daß die Kernannäherung so weitgehend ist, daß man in ein Störgebiet gelangt, welches zu einem Schnittpunkt zweier Energiekurven gehört. Hierzu ist aber eine kinetische Energie notwendig, die sich sehr in der Nähe der Schnittpunktsenergie befindet. Bei wesentlich größerer oder nur wenig geringerer Energie findet kein Effekt statt.

Kehren wir nun zu unseren Beobachtungsdaten zurück, so dürfen wir annehmen, daß die Energiekurven der Systeme Edelgasion—Alkaliion (Ne^+Na^+, Ar^+K^+ usw.) mit kleiner werdendem Kernabstand schon wegen der elektrostatischen Abstoßung energisch ansteigen. Der Schnittpunkt dieser Kurven mit der Edelgas-Alkaliionkurve muß daher *ganz erheblich* über der Ionisierungsspannung des Edelgases liegen, denn dem letzteren Wert strebt ja die Edelgasion-Alkaliionkurve für unendlichen Abstand zu. Hierin liegt also die Erklärung für die recht hohen Einsatzpotentiale für die Ionisierung von Edelgasen durch Alkaliionen, wie auch die Erklärung für die bemerkenswerte Schärfe des Einsatzes.

Wie kommt es aber, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit nicht bald oberhalb des Einsatzpotentials wieder abnimmt? Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die Stöße nicht alle zentral erfolgen. Es kommt ferner hinzu, daß ja oberhalb etwa einer Ionisierungskurve bald eine Kurve folgt, die zu gleichzeitiger Ionisierung und Anregung gehört.

An dem experimentellen Beobachtungsmaterial wäre jetzt noch die Tatsache zu erklären, daß die Ionisierungsausbeute am besten ist, wenn Alkaliion und Edelgas im periodischen System nebeneinander stehen. Hierfür dürfen wir eine sehr klare und einfache Erklärung nicht erwarten, da diese Gesetzmäßigkeit auch empirisch nicht ganz klar ist, sondern durch das K^+-Ion durchbrochen ist. Folgender Gesichtspunkt bietet sich etwa dar. Wenn die Elektronenzahl bei Edelgas und Alkaliion dieselbe ist, entsteht beim Zusammenrücken der Kerne die größte Anzahl hoch angeregter Elektronen, während bei verschiedener Elektronenzahl zunächst die Elek-

tronenhülle der schwereren Partikel die leichtere teilweise einhüllt. Dies bedeutet aber nur langsames Ansteigen der Energie bei Verkleinerung des Kernabstandes, so daß der Schnittpunkt zwischen der normalen Kurve und der ionisierten Kurve erst bei kleinerem Kernabstand eintritt, wo der Wert der ionisierten Kurve bereits höher ist. Weiter wollen wir hierauf nicht eingehen, weil eben auch empirisch die Gesetzmäßigkeit nicht sehr klar ist.

Ergebnis.

Unsere Betrachtungen haben nun folgende Resultate geliefert:

1. Der Ionenstoß ist nur ein besonderer Fall des Atomstoßes bei großer Relativgeschwindigkeit der Atome. Bei Ionen lassen diese hohen Geschwindigkeiten sich einfach erzielen.

2. Die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen verursachen bei starker Annäherung zweier Atome Störgebiete. In diesen Störgebieten kann ein strahlungsloser Übergang in einen Zustand erfolgen, der nach der Trennung der Atome diese angeregt zurückläßt (*Anregung*). Es kann in diesen Störgebieten ein Augereffekt eintreten, dessen Wirkung eine Ionisation des einen Atoms ist. Leicht können gleichzeitige Ionisationen und Anregungen eintreten.

3. Das Eintreten aller Effekte ist daran geknüpft, daß die kinetische Energie der Atome ausreicht, in das Störgebiet einzudringen. Hierzu ist ein ziemlich scharfer Minimumwert der kinetischen Energie nötig, der sehr erheblich über der jeweiligen Anregungs- bzw. Ionisierungsenergie liegt.

4. Die Beobachtungen über die Ionisierung von Edelgasen durch Stöße von Alkaliionen stehen hiermit im Einklang.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

Anregung von Edelgasen durch Stoß von Edelgasionen.

Von **W. Weizel** in Karlsruhe.

(Eingegangen am 7. April 1932.)

Versuche von Güntherschulze und Keller über die Anregung von Edelgasen in Kanalstrahlen werden theoretisch gedeutet.

Kürzlich haben Güntherschulze und Keller[1]) die Anregung verschiedener Gase in Kanalstrahlen untersucht und besonders bei Neon und Krypton eine interessante Beobachtung gemacht. Die optische Anregungsfunktion dieser Gase, d. h. die Anregungswahrscheinlichkeit, erschlossen aus der Intensität der beobachteten Spektrallinien des Kanalstrahlleuchtens in Abhängigkeit vom Kathodenfall, und damit von der Voltgeschwindigkeit der Ionen, besitzt bei Neon kurz unterhalb 300 Volt, bei Krypton bei etwa 220 Volt einen schroffen Anstieg. Diese Werte der Ionengeschwindigkeit liegen ganz erheblich höher als die Anregungsenergien der Edelgase.

Analoge Erscheinungen haben Beeck und Mouzon[2]) bei der Ionisierung von Edelgasen durch positive Alkaliionen beobachtet. Die Ausbeute der Ionisierung von Neon durch Stoß von Na^+-Ionen steigt bei 175 Volt, die von Kr durch Rb^+ bei 100 Volt plötzlich scharf an.

In der vorangehenden Arbeit geben der Verfasser und Beeck eine allgemeine theoretische Erklärung für diese Erscheinungen bei der Ionisation und Anregung durch eine Diskussion des Ionenstoßes. Man sieht sofort ein, daß der dort angenommene Stoßmechanismus die Beobachtungen von Güntherschulze und Keller bei der Anregung von Edelgasen durch ihre eigenen Ionen qualitativ erklärt.

Die quantitativen Werte der Ionengeschwindigkeiten, bei denen die Anregungsfunktion bzw. „Ionisierungsfunktion" schroff ansteigt, geben noch einige interessante Hinweise. Die Versuche zeigen, daß Edelgase durch Alkaliionen schon bei niedrigeren Geschwindigkeiten angeregt werden können, als durch ihre eigenen Ionen. Dies ist aber gerade, was man erwarten muß. Das zusammenstoßende System Ne, Ne^+ z. B. besitzt ein Elektron

[1]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **72**, 143, 1931.

[2]) O. Beeck, Ann. d. Phys. **6**, 1001, 1930; O. Beeck u. J. C. Mouzon, ebenda **11**, 858, 1931.

weniger als das System Ne, Na^+. Infolgedessen wird in Ne, Ne^+ bei geringem Kernabstand ein angeregtes Elektron weniger vorhanden sein als in Ne, Na^+, einfach weil überhaupt ein Elektron weniger da ist. Die Energie-Kernabstandkurve von Ne, Ne^+ wird deshalb bei *kleinem* Kernabstand (bei mäßig großem Kernabstand braucht das nicht zu gelten) weniger steil ansteigen als die von Ne, Na^+ und deshalb erst später mit den entsprechenden Kurven der angeregten Zustände zum Schnitt kommen. Das Störgebiet[1]), in welchem die Anregung vor sich geht, liegt also erwartungsmäßig bei Ne, Ne^+ höher als bei Ne, Na^+.

Nach Güntherschulze und Keller erfordern Edelgasionen fast die doppelte Energie zur Anregung eines Edelgasatoms, als Alkaliionen zu dessen Ionisierung. Man sollte theoretisch erwarten, daß in dem Störgebiet Edelgas-Edelgasion die Energie-Kernabstandkurven schon so steil sind, daß eine recht kleine Kernabstandsänderung sehr beachtliche Energieänderungen nach sich zieht, und daß bei sonst gleichen Verhältnissen (gleich guter Definiertheit der Elektronenquantenzahlen) beim Stoß Edelgas-Edelgasion die Einsatzspannungen der Anregungsfunktion unschärfer sind als beim Stoß Edelgas-Alkaliion. Die Versuche widersprechen dem zum mindesten nicht, eine Bestätigung dieser theoretischen Ansicht kann man aber wohl auch nicht herauslesen.

[1]) Siehe hierzu die vorangehende Arbeit von W. Weizel u. O. Beeck.

(Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung
der Siemens-Schuckert-Werke.)

Plasmaschwingungen und selektive optische Reflexion der Metalle.

Von **Max Steenbeck** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Januar 1932.)

Die von Langmuir und Tonks berechneten und für die positive Säule von Vakuumbogen nachgewiesenen Plasmaschwingungen der Elektronen werden auf das Elektronengas in Metallen ohne Berücksichtigung der Gasentartung übertragen. Es ergeben sich Frequenzen um $\lambda = 2000$ Å. Für diese Frequenz, die für das Metallganze charakteristisch ist, ist ein selektives Reflexions- und Absorptionsmaximum zu erwarten, wie es auch tatsächlich beobachtet wird. Wenn das Reflexionsmaximum tatsächlich auf Raumladungsschwingungen des Elektronengases zurückzuführen ist, darf das Reflexionsmaximum nur für solches Licht auftreten, dessen elektrischer Vektor in der Einfallsebene schwingt, während senkrecht dazu polarisiertes Licht diese Erscheinung nicht zeigen darf.

Ein Volumen, das gleichmäßig erfüllt ist mit freien Elektronen und ebensoviel positiven Ionen, zeigt im Mittel keine effektive Raumladung; wir nennen es nach Langmuirs Vorschlag „Plasma". In einem solchen Volumen können die Elektronen ganz charakteristische Raumladeschwingungen ausführen, deren Frequenz nur abhängt von ihrer Konzentration n_0, d. h. ihrer Anzahl in der Volumeneinheit.

Wenn die Elektronen alle aus ihrer Anfangslage, in welcher keine wirksamen Raumladungen auftreten, um den Wert $\mathfrak{r}$ verlagert werden ($\mathfrak{r}$ beliebige, aber stetige und rotationsfreie Funktion des Ortes), wenn dabei aber die positiven Ionen liegen bleiben, so treten nach der Verlagerung der Elektronen Unterschiede zwischen den Konzentrationen der Elektronen und Ionen auf, die wirksame Raumladungen darstellen und zwischen denen daher elektrische Felder $\mathfrak{E}$ auftreten. Die Bedingung, daß die Ionen nicht an der Verlagerung teilnehmen sollen, sondern nur die Elektronen, ist dann erfüllt, wenn z. B. ein äußeres elektrisches Feld nur so kurze Zeit auf das Plasma wirkt, daß die schweren Ionen den dabei auftretenden Kräften nur unwesentlich folgen können, während die leichten Elektronen bereits größere Elongationen aus ihrer Anfangslage erfahren.

Der Zusammenhang zwischen der Verlagerung $\mathfrak{r}$ der Elektronen am Orte x, y, z und der am gleichen Ort durch die Verlagerung auftretenden Feldstärke $\mathfrak{E}$ ist sehr einfach. Die Raumladungsdichte ϱ ist

$$\varrho = e \cdot \Delta n, \tag{1}$$

wobei e die Ladung eines Elektrons und Δn den nach der Verlagerung auftretenden Überschuß der Elektronenkonzentration n über diejenige der positiven Ionen n_0 darstellt. Nach dem Kontinuitätssatz ist

$$\Delta n = -n_0 \cdot \operatorname{div} \mathfrak{r}, \tag{2}$$

so daß mit (1) zusammen die Raumladungsdichte folgt zu

$$\varrho = -e \cdot n_0 \cdot \operatorname{div} \mathfrak{r}. \tag{3}$$

Andererseits gilt die Poissonsche Gleichung

$$\varrho = \frac{1}{4\pi} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{E}, \tag{4}$$

so daß aus (3) und (4) folgt

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = -4\pi e n_0 \cdot \operatorname{div} \mathfrak{r}. \tag{5}$$

Durch Integration von (5) erhalten wir unter der Annahme, daß ein äußeres Feld nicht überlagert wird, und daß $\operatorname{rot} \mathfrak{r}$ überall verschwindet,

$$\mathfrak{E} = -4\pi e n_0 \cdot \mathfrak{r}. \tag{6}$$

Die auf ein Elektron ausgeübte Kraft

$$\mathfrak{E} \cdot e = m \cdot \frac{d^2 \mathfrak{r}}{dt^2} = -4\pi e^2 n_0 \cdot \mathfrak{r} \tag{7}$$

führt also zu harmonischen Schwingungen der Elektronen um ihre Anfangslage mit der Kreisfrequenz

$$2\pi\nu = \omega = 2e \sqrt{\frac{\pi n_0}{m}}. \tag{8}$$

Die dieser Elektronenschwingung entsprechende elektromagnetische Welle hat die Länge

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{e} \sqrt{\frac{\pi m}{n_0}}, \tag{9}$$

Für die positive Säule eines Vakuumlichtbogens ist n_0 nach Sondenmessungen etwa 10^{10}, womit λ etwa 40 cm wird. Wellenlängen dieser Größenordnung sind von Langmuir und Tonks[1]) tatsächlich an solchen Lichtbogen auf einem Lechersystem nachgewiesen und als Plasmaschwingungen der angegebenen Art gedeutet worden.

[1]) I. Langmuir u. L. Tonks, Phys. Rev. 33, 195, 1929.

Führt man $e/m = \eta$ als spezifische Ladung des Elektrons und $\varrho_0 = e \cdot n_0$ als Elektronenladungsdichte ein, so geht (9) über in

$$\lambda = c \sqrt{\frac{\pi}{\eta \cdot \varrho_0}}, \tag{10}$$

in der nichts mehr ausgesagt wird über den Zustand einzelner Elektronen, sondern nur über die Dichte und spezifische Ladung eines Ladungskontinuums.

Man kann nun (10) wenigstens versuchsweise übertragen auf die Leitungselektronen in Metallen, die ja ebenfalls mit großer Dichte, aber elektrisch kompensiert durch gleich viel positive Ladung des Metallgitters vorhanden sind. Die Anzahl der Leitungselektronen in der Volumeneinheit ist gleich der Anzahl n_a der Atome in der Volumeneinheit multipliziert mit der Zahl q, die angibt, wieviel Leitungselektronen im Mittel auf ein Atom entfallen. n_a ist gleich der Masse in der Volumeneinheit (d. h. der Dichte d), geteilt durch die Masse eines Atoms, d. h. $n_a = d/a \cdot m_H$, wobei a das Atomgewicht des Metalls und m_H die Masse des Wasserstoffatoms ist. Der Quotient a/d ist bekannt als Atomvolumen A. Damit wird

$$\varrho = e \cdot n_0 = \frac{e \cdot q}{A \cdot m_H}$$

und (10) geht über in

$$\lambda = \frac{c}{e} \sqrt{\pi \cdot m \cdot m_H \cdot \frac{A}{q}} = 431 \cdot \sqrt{\frac{A}{q}} \text{ Å} \cdot \tag{11}$$

Da A von der Größe 20 und q von der Größe 1 ist, liegt λ bei etwa 2000 Å, also im Ultravioletten.

Wenn Licht von Metallen reflektiert wird, so muß eine selektive Reflexion dann eintreten, wenn die einfallende Wellenlänge eine Eigenschwingung im Metall anregt; genau so ist für durchfallendes Licht an diesen Stellen ein selektives Absorptionsmaximum zu erwarten. Beides ist in dem errechneten Frequenzgebiet vorhanden. Fig. 1 zeigt z. B. den Verlauf des Reflexionsvermögens an verschiedenen Metallen als Funktion der Wellenlänge[1]). Tatsächlich liegt ein selektives Maximum der Reflexion in dem Wellenlängenbereich um 2000 Å. Nur bei einigen Metallen fällt das Maximum des Reflexionsvermögens noch in das gemessene Gebiet; dagegen ist das zu diesem Maximum überleitende Minimum (bei größeren Wellenlängen) für sehr viele Metalle bekannt (z. B. Pt in Fig. 1). Analog findet man etwa an den Stellen maximaler Reflexion Gebiete minimaler Durchlässigkeit.

[1]) Entnommen aus dem Handwörterbuch der Naturwissenschaften, Bd. 6, S. 363, Beitrag „Lichtreflexion" von G. Mierdel. Jena, G. Fischer, 1931.

Die Lage des Reflexionsmaximums ist nicht nach (11) genau errechenbar; aber das ist auch nicht zu erwarten, da ja erstens die Oberflächenschicht, in denen die Reflexion stattfindet, eine andere Struktur haben kann, als das massive Metall, dem der Zahlenwert von A entstammt. Weiter liegt eine Fehlerquelle in der Nichtberücksichtigung der Gasentartung[1]). Endlich ist auch die Voraussetzung, daß rot $\mathfrak{r}$ überall verschwindet, für das $\mathfrak{r}$-Feld, wie es durch den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes bewirkt wird, nicht allgemein und exakt erfüllt. Allerdings ergeben sich dabei Unterschiede für verschieden polarisiertes Licht.

Steht der elektrische Vektor in der Einfallsebene, hat er also eine Komponente senkrecht zur reflektierenden Metalloberfläche, so werden je nach der momentanen Richtung dieser Komponente die Elektronen in das Metall hineingedrückt oder an die Oberfläche gezogen. Beim Auffallen einer ebenen Welle mit dem Einfallswinkel α gegen das Lot kann dann zu irgendeinem Zeitpunkt die Oberfläche in Zonen von der Breite $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$ senkrecht zur Einfallsebene eingeteilt werden, so daß innerhalb einer Zone überall die Elektronen ins Metall hineingedrückt werden, während sie in den benachbarten Zonen an die Oberfläche gezogen werden. Da nun die Eindringtiefe des Lichtes in Metalle sehr klein ist gegen die Wellenlänge λ, also auch klein ist gegen die Zonenbreite $\frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$, und erst recht gegen die Zonenlänge, kann man das Verlagerungsfeld wenigstens annähernd als linear ansehen. Ein lineares Feld ist aber rotationsfrei, und somit müssen in diesem Falle die Plasmaeigenschwingungen dem gerechneten Fall entsprechen. Man muß also für Licht dieser Polarisationsrichtung das selektive Reflexionsmaximum erwarten, und zwar um so ausgeprägter, je größer die Normalkomponente des elektrischen Vektors

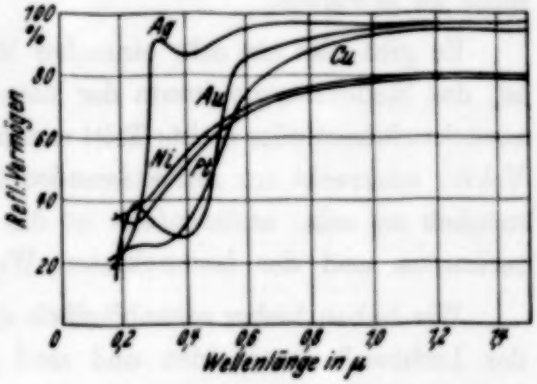


Fig. 1. Reflexionsvermögen der Metalle als Funktion der Wellenlänge.

[1]) Herr Geh. Rat Sommerfeld war so liebenswürdig, mir mitzuteilen, daß die unter Berücksichtigung der Gasentartung erhaltenen Frequenzen vermutlich nicht sehr wesentlich anders würden und daß die Gasentartung kein prinzipielles Hindernis für die Übertragung des Langmuir-Tonksschen Gedankens auf Metalle bedeuten dürfte.

wird, d. h. für streifenden Einfall mehr als für senkrechten. Die Phase der Elektronenverlagerung τ pflanzt sich dabei als Oberflächenwelle mit der Geschwindigkeit $c/\sin\alpha$ fort.

Steht dagegen der elektrische Vektor senkrecht zur Einfallsebene, also parallel zur reflektierenden Oberfläche, so wird zwar überall in der Oberfläche eine (tangentiale) Verlagerung τ auftreten, und zwar wieder innerhalb einer streifenförmigen Zone der Breite $\frac{\lambda}{2\sin\alpha}$ senkrecht zur Einfallsebene durchweg in der einen, in den beiden benachbarten Zonen in der entgegengesetzten Richtung. Wie man aber leicht überlegt, führt diese Verlagerung nur am Rande des Lichtbündels zu Raumladungen im Metall, während im Innern des von dem Lichtbündel getroffenen Gebietes keine Änderung der Elektronenkonzentration und damit auch keine Raumladungen auftreten. Die Felder zwischen den Raumladungen am Rande des vom Licht getroffenen Gebietes wirken nicht mehr merklich im Innern dieses Gebietes, so daß hier auf die Elektronen keine zusätzlichen elektrostatischen Kräfte wirken und demnach auch die Ursache der Resonanzschwingungen im Plasma fortfällt. Für Licht dieser Polarisationsrichtung ist daher ein selektives Reflexionsmaximum bei der gerechneten Wellenlänge nicht zu erwarten.

Es gibt also ein sehr einfaches Mittel, zu entscheiden, ob es möglich ist, das Reflexionsmaximum der Metalle auf Plasmaresonanzschwingungen zurückzuführen oder nicht: Tritt es nur auf bei Licht mit einem elektrischen Vektor senkrecht zur reflektierenden Oberfläche, so scheint diese Deutung möglich zu sein; anderenfalls ist die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der beobachteten Wellenlänge ein merkwürdiger Zufall.

Wir haben bisher ausschließlich die Wirkung des elektrischen Vektors der Lichtwelle betrachtet und sind auf den Einfluß des magnetischen Vektors nicht eingegangen. Tatsächlich beteiligt sich aber auch der magnetische Vektor an der Verlagerung der Elektronen, und zwar auf dem Wege, daß die im elektrischen Vektor zum Hin- und Herschwingen gebrachten Elektronen elektrodynamische Kräfte durch das Magnetfeld der Welle erfahren. Wie man aber leicht überschlägt, sind diese Kräfte bei den hier in Frage kommenden Frequenzen sehr viel kleiner als die elektrostatischen, so daß es gerechtfertigt erscheint, von diesen in Annäherung abzusehen.

Wenn die selektive Reflexion bzw. Absorption von Raumladungs-Eigenschwingungen der Leitungselektronen verursacht wird, kann man diese Schwingungen vielleicht auch noch anders erregen als mit Wellenstrahlung

der Resonanzfrequenz. Möglicherweise könnte sie auftreten bei sehr raschen Änderungen der Oberflächenladungsdichte von Metallelektroden; es ist auch denkbar, daß sie als für das Metallganze — nicht für das Atom des Metalls — charakteristische Strahlung emittiert wird beim Bombardement einer Antikathode mit Elektronen. Ob ein Zusammenhang mit den selektiven Maxima des photoelektrischen Effektes vorliegt, kann wohl erst entschieden werden, wenn eine genauere Theorie der Raumladungsschwingungen für das entartete Elektronengas vorliegt.

Für eine fördernde Kritik dieser Überlegungen und deren sich daraus ergebenden Ausbau über die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Polarisationsrichtung bin ich Herrn Prof. Dr. R. Becker zu größtem Dank verpflichtet.

Zur Entstehungsursache einiger verbotener Linien im Spektrum des Hg II.

Von **S. Sambursky** in Jerusalem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1932.)

In der Glimmentladung einer Hohlkathode beobachtete Paschen[1]) die verbotene Linie λ 2814,9 Å, die dem Übergang $^2D^1_{5/2} - 1\,^2S_{1/2}$ vom unteren Niveau des metastabilen, verkehrten $^2D^1$-Terms (Elektronenkonfiguration $5\,d^9\,6\,s^2$) zum Grundzustand des Hg II entspricht (s. Fig. 1).

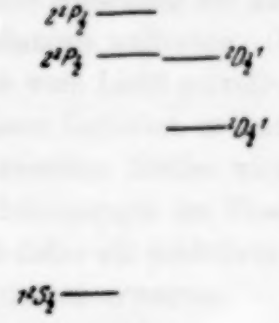


Fig. 1.

Paschen konnte das Auftreten dieser Linie auf die weitgehende Störungsfreiheit der Entladung in der Hohlkathode zurückführen: der metastabile Atomzustand $^2D^1_{5/2}$ kann lange genug existieren, um unter Emission in den stabilen Zustand $1\,^2S_{1/2}$ übergehen zu können. Wie verhält sich nun das Hg^+-Ion, wenn es sich im nächst höheren, aber immer noch metastabilen $^2D^1_{3/2}$-Zustand befindet?

Weder Paschen noch Naudé[2]), der die gleiche Entladung benutzte, beobachteten den Übergang $^2D^1_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$, wohl aber befindet sich in Naudés Tabelle (a. a. O. S. 15) die Linie λ 6646,7 Å ($\nu = 15040{,}9$), die als Übergang $^2D^1_{3/2} - {}^2D^1_{5/2}$ zu deuten ist. Da vom $^2D^1_{3/2}$-Zustand aus in Emission nur die beiden verbotenen Übergänge $^2D^1_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$ und $^2D^1_{3/2} - {}^2D^1_{5/2}$ möglich sind, so muß man schließen, daß das Hg^+-Ion bei störungsfreien Entladungsbedingungen die zweite Übergangsmöglichkeit vorzieht. Die Linie $^2D^1_{3/2} - {}^2D^1_{5/2}$ ist von besonderem Interesse, weil sie wohl das einzige bisher bekannte Beispiel eines Überganges zwischen zwei Teilniveaus *desselben* Multipletterms darstellt. Ein Übergang dieser Art ist stets verboten ($\Delta l = 0$); er entspricht im vorliegenden Falle modellmäßig lediglich einem Umklappen des Spinvektors bei einem der beiden 6 s-Elektronen.

Die in der Hohlkathode fehlende Linie $^2D^1_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$ ($\lambda_{vac} = 1977{,}9$ Å) wurde von Déjardin[3]) in einer elektrodenlosen Entladung beobachtet.

---

[1]) F. Paschen, Berliner Ber. 1928, S. 536.
[2]) S. M. Naudé, Ann. d. Phys. **3**. 1, 1929.
[3]) G. Déjardin, Ann. de physique **8**, 424, 1927.

Die Entstehungsursache dieser Linie ist aber hier gerade in der Störung durch innere elektrische Felder zu suchen, auf deren Vorhandensein man aus dem gleichzeitig beobachteten Auftreten der verbotenen Serie $2\,^3P - m\,^3P$ des Hg I schließen kann. Der Übergang $^2D^1_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$ ist hierbei als erzwungene Dipolstrahlung aufzufassen, deren Intensität nach der Störungsrechnung im wesentlichen von der Stärke des störenden Feldes und den Intensitäten und Wellenzahlen der beiden erlaubten Übergänge $2\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$ und $2\,^2P_{1/2} - {}^2D^1_{3/2}$ abhängt. Da die Intensitäten in den Zähler, die Wellenzahlen in den Nenner der Störungsformel eingehen, wird hier das Auftreten von $^2D^1_{3/2} - 1\,^2S_{1/2}$ besonders begünstigt, denn $2\,^2P_{1/2}$ liegt dicht oberhalb $^2D^1_{3/2}$, $2\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$ ist Resonanzlinie und $2\,^2P_{1/2} - {}^2D^1_{3/2}$ ist nach den Summenregeln mehr als halb so stark wie die intensive Linie $2\,^2P_{3/2} - {}^2D^1_{5/2}$.

Jerusalem, Physikalisches Institut der Hebräischen Universität.

Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3[1]).

Von **Herbert Meyer** in Buchschlag bei Frankfurt a. M.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1932.)

Die drei verschiedenen Typen der Leitfähigkeitsänderung; der Einfluß der Vergütungstemperatur. Der Temperaturkoeffizient als Maß für die Umwandlung. Wirkung *wechselnder* Temperaturen: stets wiederholter Anstieg im kälteren, sofortige Rückbildung des Widerstandes im wärmeren von zwei Bädern. Wahlweise lenkbarer Verlauf: maßgebend ist *relative* Lage der Temperaturen. Stellung zur Theorie. Versuch einer Deutung.

Problemstellung. Bereits seit 20 Jahren kennt man das Phänomen der Vergütung. A. Wilm entdeckte es 1909 am Duralumin (Al + 4% Cu + $^1/_2$% Mg), das nach schnellem Abkühlen von Temperaturen über 420° C durch Lagerung bei Raumtemperatur härter wird. Dem Metall verbleibt in diesem festeren Zustande die bisherige Dehnbarkeit.

Später wurden noch andere Legierungen mit der gleichen Eigenschaft aufgefunden; diese müssen meist bei mäßig hohen Temperaturen (100 bis 200° C) altern. Auch Duralumin läßt sich warm wesentlich schneller vergüten. Die gewonnene Härte läßt, wenn man zu lange oder zu hoch erhitzt, wieder nach.

Während das Metall härter und härter wird, bleibt sein mikroskopisches Schliffbild unverändert. Erst nachdem die Härte ihr Maximum schon längst überschritten hat, werden die Kristallite der neuen, durch Abschrecken des Metalls übergangenen Phase sichtbar.

P. D. Merica beobachtete diese Ausscheidung im Schliffbild des weit über das Festigkeitsmaximum hinaus *warm* gealterten Duralumins. Er sah neue kleine Kristalle und schloß daraus, diese müßten bereits schon vorher existieren. Nach seiner Ausscheidungshypothese sind diese submikroskopisch wachsenden Teilchen Ursache der Vergütung.

Es war folgerichtig und einfach, die Kleinheit der ersten Individuen der neuen Phase gleichermaßen verantwortlich zu machen für ihre Unsichtbarkeit und für die abnorme Härtung; sie sollen die für das plastische Verhalten des Metalles wichtigen Gleitebenen blockieren. Man nannte die Bedingung, unter der eben das Härtemaximum sich einstellt, „kritische Dispersion". Bei weiter andauernder Alterung sollen die kleinen neuen

[1]) Nach einer von der Technischen Hochschule München zur Erlangung der Doktorwürde genehmigten Abhandlung.

Kristalle sich vereinigen, dadurch bis zur mikroskopischen Sichtbarkeit wachsen und zugleich ihre härtende Wirkung einbüßen.

Mit wachsender Bedeutung des Problems dehnte man die Beobachtungen auch auf die anderen Eigenschaften vergütbarer Legierungen aus. In erster Linie suchte man nach ebenfalls abnormen physikalischen Änderungen, um sie zur Erklärung der Härtesteigerung heranzuziehen. Denn nur *eine* Vorbedingung für das Vergüten gilt sicher und erweist sich als fruchtbar für das Entdecken neuer vergütbarer Legierungen: eine abnorme Härtesteigerung tritt ein, wenn man durch Abschrecken eine Änderung der Kristallstruktur überspringt.

Dies trifft für Mischkristalle zu, deren Sättigungsgrenze mit sinkender Temperatur zu niederen Gehalten hin verläuft. Wird der abgeschreckte übersättigte Mischkristall bei Temperaturen unterhalb der Sättigungsgrenze angelassen, so beginnt in ihm ein Vorgang, der die Härte ansteigen läßt. Schließlich tritt, wenn man nicht vorher das Anlassen unterbricht, der stabile Zustand ein, in welchem der Mischkristall in zwei heterogene Teile zerfallen ist.

Für den elektrischen Widerstand ist hierbei normalerweise ein Abfall zu kleineren Werten zu erwarten. Denn der fortschreitenden Umwandlung des Mischkristalls in das heterogene stabile Gemisch entspricht eine Verringerung des Widerstandes.

In Wirklichkeit verhält sich der elektrische Widerstand bei der Vergütung verschieden. In dem zuerst entdeckten Falle des Duralumins steigt er an. Bei anderen Legierungen fällt der Widerstand während des Härteanstiegs. Ferner fand man in manchen Fällen ein Widerstandsmaximum; auch beim *warm* alternden Duralumin nimmt der Widerstand nach einem Höchstwert ab, während die Härte noch weiter steigt.

Beim Duralumin ist also der Kaltvergütung ansteigender, der Warmvergütung nach anfänglichem Anstieg abfallender Widerstand zugeordnet. Auch bei den anderen Legierungen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Widerstandsverlauf und Härtesteigerung. So brachte die Untersuchung des elektrischen Widerstandes zunächst keine Klarheit in die Fragen nach der Ursache der Vergütung.

Für den Widerstandsabfall der Warmvergütung genügt die Vorstellung, daß eine neue Phase sich ausscheidet: der größere Widerstandswert des homogenen übersättigten Mischkristalls sinkt auf den niederen Wert des heterogenen Gemenges. Wie aber kommt der abnorme Anstieg der Kaltvergütung zustande?

Frühere Arbeiten. Aus den Jahren 1920/22 stammen die Versuche über duraluminartige Legierungen von Fraenkel und Scheuer[1]). Die vorliegende Arbeit ist ebenfalls von W. Fraenkel[2]) angeregt und gefördert worden; sie untersucht die Zink-Aluminiumlegierung Al_2Zn_3. Diese wandelt sich während des Erkaltens bei 256° C unter starker Wärmetönung und Volumenverkleinerung um[3]). Die früheren Arbeiten hatten für das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit die folgenden Ergebnisse:

1. Kühlt man das Metall so langsam ab, daß die Umwandlung ohne jede Verzögerung eintritt, dann sinkt der elektrische Widerstand bei 280° C sprungweise vom höheren Wert der oberen zum kleineren der bei Raumtemperatur beständigen Kristallart.

2. Schreckt man das Metall ab und beobachtet im unterkühlten Zustande, so zeigt die Widerstandskurve anfangs den abnormen Anstieg.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch geringen Zusatz einer dritten Komponente verzögern (z. B. Cd, Mg, Li).

„Apparatur". Der Widerstand wurde bei unseren Versuchen mittels einer Thomsondoppelbrücke gemessen. Um die Meßbrücke sind die Thermostaten angeordnet: ein eisgefülltes Dewargefäß und drei Behälter für Temperaturen bis 50°, bis 95° und 150° C.

Die Meßdrähte selbst werden in einem Kopf mit je zwei Spannungs- und Stromklemmen eingespannt.

Das durchgeknetete Metall wurde bei 350° C unter Luftabschluß 48 Stdn. getempert; dann war es hinreichend homogen geworden. Vor dem Abschrecken wurden die Proben stets genau auf einheitliche Temperatur erwärmt.

Versuch I. Am geeignetsten erwies sich der Zusatz von 0,1% Mg[4]). Auf die geringsten Schwankungen in Zusammensetzung und Vorbehandlung des Materials reagiert die Kinetik des elektrischen Widerstandes sehr stark. Um zufällige Einflüsse auszuschalten, wurde deshalb eine einzige Schmelzung sorgfältig und ungeteilt bis zum fertigen Meßdraht 1,5 mm Durchmesser vorbereitet.

Nachdem durch Vorversuche der Einfluß von Abschreck- und Vergütungstemperatur ermittelt war, wurde in Eiswasser abgeschreckt und bei folgenden Temperaturen vergütet:

0°, 25°, 50°, 75°, 85°, 95° C.

---

[1]) W. Fraenkel u. E. Scheuer, ZS. f. Metallkde. **14**, 49, 1922; Die Naturwissenschaften **12**, 145, 1924.

[2]) Hierfür sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

[3]) Literatur bei E. Wachsmuth, Dissertation Freiberg i. S. 1929; vgl. G. Wassermann, ZS. f. Metallkde. **22**, 159, 1930, Anmerkung.

[4]) Der die Reaktion soweit verzögert, daß bei allen Temperaturen meßbare Geschwindigkeiten auftreten.

Aus den Mittelwerten der befriedigend übereinstimmenden Versuchsreihen wurde die für jede Temperatur charakteristische Kurve gezeichnet. Wie in Fig. 1 dargestellt, lassen sich durch Zusatz von Mg die drei Typen des Widerstandsverlaufs während der Vergütung der Al_2Zn_3-Legierung verwirklichen: bei niedrigen Temperaturen Anstieg, bei mittleren ein Maximum, und abfallender Widerstand bei den hohen Temperaturen.

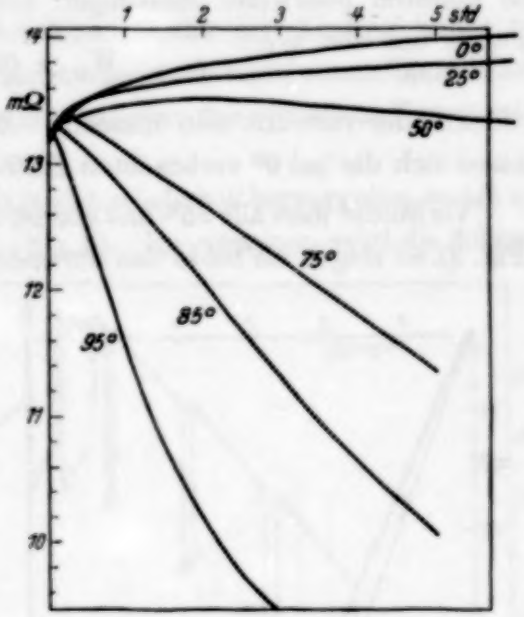


Fig. 1.

Aus diesen Kurven lassen sich die Gesetzmäßigkeiten ablesen, denen die Änderung des elektrischen Widerstandes während der Vergütung unterworfen ist:

1. Je niedriger die Temperatur ist, um so höher steigt der Widerstand an.

2. Je wärmer das Vergütungsbad, um so lebhafter setzen beide Erscheinungen ein. Der Anstieg wird immer steiler; der Abfall nach dem Maximum ebenfalls. Er verhindert den Anstieg immer stärker an seiner Entwicklung.

Es sind also *zwei* einander widerstrebende Erscheinungen wirksam. Erwartungsgemäß werden An- und Abstieg der Kurven mit höherer Temperatur steiler. Das Besondere und Eigentümliche ist das Überhandnehmen der dem Anstieg zugrunde liegenden Reaktion bei tieferen Temperaturen. Der Widerstandsabfall tritt in der Kälte immer mehr zurück.

Den zahlenmäßigen Vergleich von Höhe und Zeitdauer des Anstiegs zeigt folgende Tabelle:

Elektrischer Widerstand.

Temperatur	Anstieg über Anfangswert	
°C	%	Minuten
0	7	1400 — 2000
25	5	800 — 900
50	2,6	120
75	1,6	15,5
85	1,1	7,5
95	0,5	4

Bei 95° wird demnach das Maximum nach 4 Minuten, bei 0° nach der etwa 450fachen Zeit erreicht. Da sich der Widerstand bei 0° während des

Maximum viele Stunden praktisch auf der gleichen Höhe hält, ist die Zeitbestimmung des Höchstwertes mit einer gewissen Willkür behaftet.

Versuch II. Ein Draht, der bei 95° vergütete, wurde nach jeder einzelnen Messung aus dieser Temperatur in ein Gefäß mit Eiswasser gebracht. So konnten paarweise Messungen bei 95 und 0° ausgeführt werden, die jeweils um den Wert

$$W_0 \cdot \alpha \ (95—0)$$

voneinander entfernt sein müssen. Arbeitet man hinreichend schnell, so lassen sich die bei 0° verbrachten Zeiten vernachlässigen.

Verbindet man alle 95°- und ebenso die 0°-Meßpunkte durch je eine Kurve (Fig. 2), so zeigen sie beide den normalen, für 95° charakteristischen Verlauf.

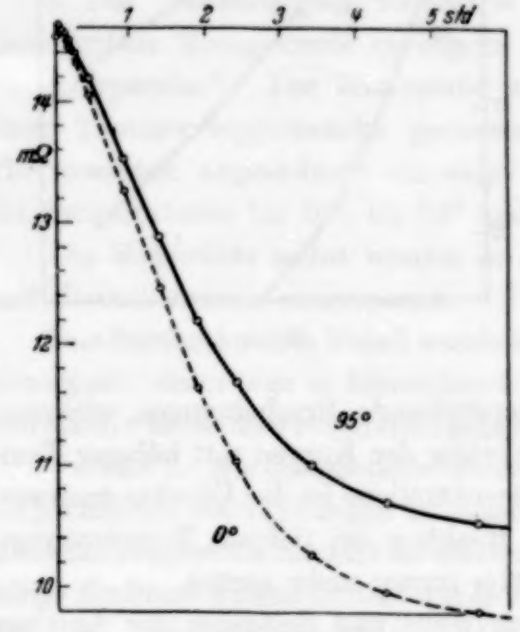


Fig. 2.

Die 0°- und die 95°-Kurve eines Verusches divergieren mit der Zeit; denn der Temperaturkoeffizient $\alpha_{\text{abgeschreckt}}$ wächst mit Zunahme der umgewandelten Menge auf den Wert $\alpha_{\text{ausgetempert}}$ (die 0°-Kurve ist parallel zu sich bis zur Deckung mit dem Anfangswert bei 95° verschoben).

Den Temperaturkoeffizienten α kann man als Funktion der Zeit aufzeichnen. Wird nun der Gesamtunterschied zwischen dem Widerstand des ausgetemperten und dem des abgeschreckten Metalls gleich 100% gesetzt, und trägt man die Widerstands-Zeitkurve in diese Darstellung ein, so läßt sich der Temperaturkoeffizient α unmittelbar als Maß der bei 95° umgesetzten Kristallmenge benutzen.

Versuch III. Längere Beobachtung des Widerstandes nach jedem Wechsel der Temperaturen hat eine überraschende Erscheinung im kälteren Reaktionsbad aufgezeigt.

Die Reaktion wird — so sollte man zunächst annehmen — nach einmal überschrittenem Maximum sich in ihrem absteigenden (dem Fortschritt der Umwandlung gemäßen) Verlauf durch Übergang von einer zur anderen Vergütungstemperatur nicht stören lassen.

Dies ist *nicht* der Fall. Die Versuche (Fig. 3) zeigen nach dem Warmbad bei tieferer Temperatur erneutes Ansteigen des Widerstandes[1]).

Hatte der Widerstand seinen Höchstwert, etwa bei 95° C, schon überschritten und führt man die Vergütung des abgeschreckten Metalles im kälteren Bad weiter fort, so setzt der Widerstandsanstieg unverzüglich wieder ein.

Zwar ist beim frisch abgeschreckten Draht der Anstieg höher und setzt auch viel lebhafter ein; er erreicht aber auch nach einmaligem Warmtauchen fast den gleichen Höchstwert, um erst bei späterem Temperaturwechsel mehr und mehr abzunehmen.

Denn der Widerstandsanstieg läßt sich *wiederholt* hervorrufen, so oft man den Wechsel warm → kalt ausführt (Fig. 3). Im einzelnen zeigt die folgende Tabelle, wie die Maxima mit 39,5 und 37 Einheiten ($2 \cdot 10^{-5}$ Ohm) dem Anstieg des frisch abgeschreckten Materials fast gleichkommen.

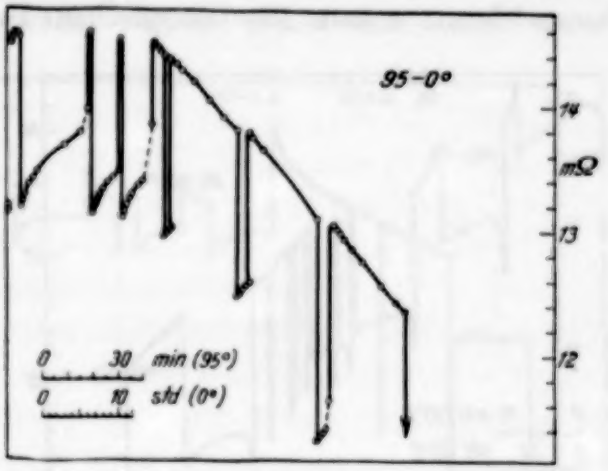


Fig. 3.

Bei dem frisch abgeschreckten ist aber der Anstieg viel *steiler* als bei dem zuvor warm getauchten Metall. Nach Ablauf einer Stunde sind beim frischen Draht bereits 50 % des Maximums erreicht, während der Widerstand nach Warmtauchen zu nur 20 bis 25 % seines Anstiegs die gleiche Zeit braucht.

Anstieg der 0°-Äste.

n-mal getaucht	Widerstandszunahme		
	maximal	nach 1 Stunde	
	$2 \cdot 10^{-5}$ Ohm		% des Maximums
0	41	21	51
1	39,5	8	20
3	37	7,2	20
6	16	4	25
8	4	1	25

[1]) Das geradlinige Stück am Kurvenende soll den fortschreitenden Anstieg über Nacht andeuten; er ist nicht maßstäblich dargestellt.

Der Anstieg beschränkt sich auf die niedere von zwei Temperaturen und von dem im Kaltbad immer wieder einsetzenden Widerstandszuwachs bleibt nichts mehr erhalten, sobald die Reaktion wieder bei höherer Temperatur fortläuft.

Ob bei tieferer Temperatur der Widerstandsanstieg abgewartet wurde oder ob man bereits nach der ersten Messung wieder auf 95° übergegangen ist, die Stücke der 95°-Kurve lassen sich in beiden Fällen unter Vernachlässigung der bei 0° C verbrachten Zeiten zusammenfügen und ergeben angenähert eine normale Kurve. Ebenso liegen die ersten Punkte der 0°-Beobachtungen auf einem entsprechenden Kurvenzug, wie er von der intermittierenden Kurve (Fig. 2) her bekannt ist.

Will man diese experimentelle Feststellung formal durch ein Wort kennzeichnen, so kann man aussprechen: Beim Wechsel kalt → warm ist

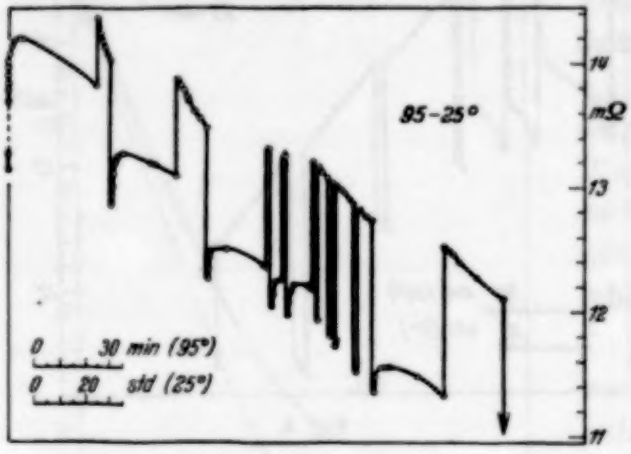


Fig. 4.

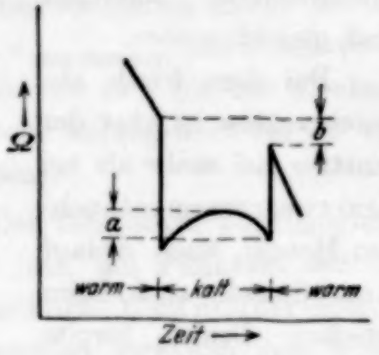


Fig. 5.

ein „Zusammenbruch" des im kälteren Bade entwickelten Widerstandsanstieges zu beobachten.

Was geschieht nun, wenn man den Draht über das Widerstandsmaximum hinaus während des dann einsetzenden Abfalles im kälteren Bad beläßt?

Bringt man den Draht auf höhere Temperatur zurück, so beobachtet man dort Widerstandsabfall. Beim Wiedereinbringen ins kalte Bad steigt auch der Widerstand *von neuem* an.

Vom absteigenden Ast aus läßt sich also der Widerstandsanstieg im kälteren von zwei Vergütungsbädern wieder hervorrufen (Fig. 4).

Die Erscheinung unterscheidet sich vom Verlauf der Kurve Fig. 3 durch eine Differenz b zwischen dem letzten Meßpunkt des dem Kaltbad

vorhergegangenen und dem ersten des ihm folgenden Warmbades (Fig. 5). Dieser Widerstandsverlust *b* ist verursacht durch den Abfall *a* nach dem Kaltmaximum; er ist ihm auch quantitativ gleich. Man kann dies so aussprechen: Der Widerstandsanstieg bricht beim Übergang in ein wärmeres Bad zusammen, der Widerstandsabfall — der ja der fortschreitenden Umwandlung entspricht — überträgt sich reell.

Fig. 4 zeigt alle drei Fälle des möglichen Überganges zum Warmbad:

1. vom absteigenden Ast des Widerstandes bei der tieferen Temperatur,
2. vom Maximum der tieferen Temperatur,
3. *vor* dem Beginn des Widerstandsanstieges bei der tieferen Temperatur.

Die aneinanderschließenden Punkte der Warmkurve zeigen eine Widerstandsdifferenz nur im ersten Falle, während sich 2 und 3 nicht unterscheiden; in diesen beiden Fällen folgen sich die Stücke der oberen Kurve stetig.

Wir wollen nun den umgekehrten Übergang von einem Vergütungsbad höherer auf eines tieferer Temperatur ausführen. Die normalen Widerstandskurven (Fig. 1) hatten ja ein umso höheres Maximum erreicht, je kälter das Bad war.

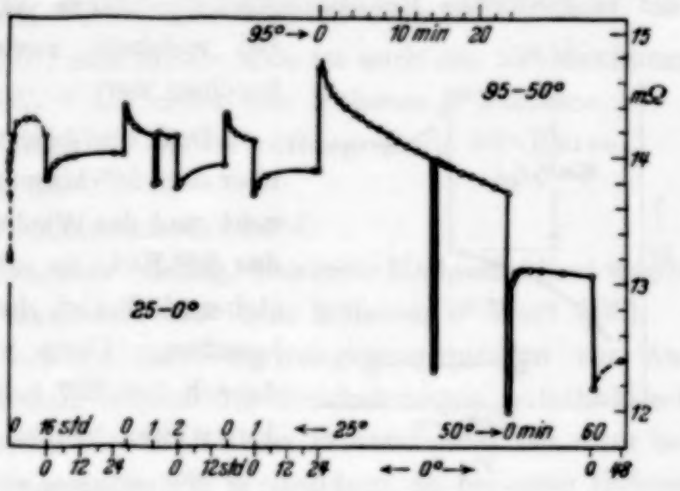


Fig. 6.

Tatsächlich beobachtet man an einem über das Maximum hinaus gealterten Stück erneutes Ansteigen, sobald das Bad kälter wird (Fig. 6). Der Widerstand wächst so lange, bis er insgesamt die für das kältere Bad charakteristische Höhe erreicht. Das Kaltmaximum baut sich über dem Warmanstieg bis zur normalen Höhe auf.

Quantitativ bedeutet es für den erreichbaren Höchstwert einer bestimmten Temperatur somit keinen Unterschied, ob der Anstieg von Anfang an bei konstanter Temperatur, oder ob er im wärmeren Bad — hier 25° C — beginnend, sich dann bei 0° C fertig entwickelt. In beiden Fällen erreicht das 0°-Maximum denselben Wert, wenn auch die Zeit hierfür im zweiten Falle erklärlicherweise verkürzt wird.

Versuch IV. Die verschiedene Höhe der Widerstandsmaxima bei den angewandten Vergütungstemperaturen bringt die auf S. 274 beschriebene Erscheinung des „Zusammenbruchs" mit sich. Denn der höhere Anstieg des kälteren Bades kann sich bei steigender Temperatur nicht halten und muß auf das dieser oberen Temperatur charakteristische Widerstandsmaximum absinken.

Durch günstige Wahl der Temperaturen läßt sich der eigenartige Vorgang sichtbar machen. Denken wir uns den Versuch (Fig. 6) im umgekehrten Sinne. Obwohl bei 25° schon über das Maximum hinaus, war der Widerstand bei 0° nochmals weiter gestiegen. Kommt das Metall wieder auf 25° C, so geht diese zusätzliche 0°-Steigerung wieder zurück, bis der Widerstandswert von 25° erreicht ist.

Dieser Zusammenbruch des 0°-Maximum im 25°-Bad läßt sich bei der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen bis zu dem Punkt, bei welchem zuvor die 25°-Kurve unterbrochen war.

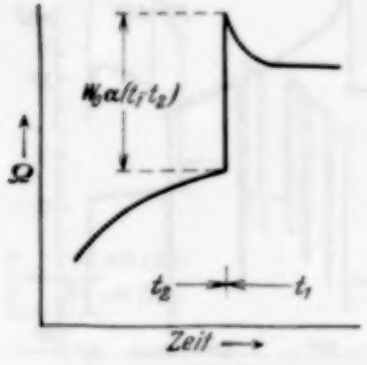


Fig. 7.

Daß die beiden Erscheinungen: der sich über dem 25°-Maximum aufbauende 0°-Höchstwert und das Wiederabsinken bei Rückkehr in das 25°-Bad, in ursächlichem Zusammenhang stehen, läßt sich durch kurzes Tauchen bei 0° beweisen. Denn in diesem Falle zeigt sich danach bei 25° kein Effekt; die Kurve läuft dort weiter, wo sie vorher unterbrochen war.

Wie müssen sich die Vorgänge im Metall abspielen? Bringt man einen Versuchsdraht im Moment des Widerstandsmaximum auf höhere Temperatur, so wächst der Widerstand (Fig. 7) um

$$W_0 \cdot \alpha \cdot (t_1 - t_2).$$

Dieser Wert kann sich im wärmeren Bad auf dem der Temperatur t_1 entsprechenden höheren Niveau aber nicht halten und fällt ab, bis er das für t_1 normale Maximum, oder, wenn die Reaktion schon weiter vorgeschritten war, den entsprechend tieferen Wert erreicht hat. Dann läuft die Reaktion ungestört weiter. Man erkennt im weiteren Verlauf nicht mehr, welchen Einflüssen die Kurve anfangs ausgesetzt war.

Der Versuch (Fig. 6) zeigt in seiner Fortsetzung noch mehrere Effekte. Der Übersicht wegen sei nochmals mit dem Abschrecken begonnen.

1. Abschrecken auf 0° (die zwei untersten Meßpunkte am linken Bildrand).

2. Überschreiten des Maximum bei 25° (Maßstab verkürzt).

3. Weiterer Anstieg auf den höheren Wert des 0°-Maximum.

4. Zusammenbrechen dieses höheren Maximum bei 25°.

5. Kurzes Messen bei 0°.

6. Danach kein Effekt im 25°-Bad; Anschluß der Kurve an die vorhergegangene 25°-Messung.

7. Bei 0° erneutes Ansteigen.

8. Das 0°-Maximum fällt bei 25° abermals bis zum letzten Meßpunkt *vor* dem 0°-Bad ab.

9. Bei 0° Wiederansteigen.

10. Übergang auf 95° hat dieselbe Wirkung wie 25°, nur stark beschleunigt[1]). Sowohl 0°- als auch 25°-Anstieg fällt vollkommen und momentan ab. Im weiteren Verlauf normaler 95°-Abfall.

11. Kurzes Messen bei 0°; zum ersten Male ist auch das 25°-Maximum zerstört und daher der 0°-Wert tief unter den früheren 0°-Punkten.

12. Bei 95° sauberer Anschluß an die vorhergehende 95°-Kurve.

13. Kurzes Messen bei 0°.

14. Überschreiten des Maximums bei 50° C.

15. Tauchen in 0° C. Erneuter Anstieg. Der erste Meßpunkt liegt wegen des vorhergegangenen 50°-Maximum *über* dem früheren 0°-Wert (13.).

Die Reihenfolge, in welcher die Vergütungstemperaturen zur Anwendung kommen, ist für den Ablauf der Erscheinungen entscheidend. Es gilt als Regel, daß Anstieg oder Abfall des Widerstandes bei einer beliebigen Temperatur *wahlweise* auftreten, je nachdem, ob bei einer tieferen Temperatur der Widerstandsanstieg abgewartet wurde oder nicht.

Jede Temperatur kann als die „tiefere" von zwei Vergütungstemperaturen auftreten. Die Reaktion verläuft stets prinzipiell gleich, nur bei den wärmeren Bädern entsprechend schneller als bei den kältesten (z. B. 0° C).

Für die Erklärung der Erscheinungen bedeutet das: an dem beobachteten Reaktionsmechanismus ist kein bis jetzt unbekannter „Umwandlungspunkt" im Zustandsdiagramm zwischen zwei bestimmten der bisher angewandten Temperaturen schuld. *Es kommt* — hierin liegt die wesentliche Erkenntnis — *allein auf die Relativität der Temperaturen an.*

Deutung der Versuche. Will man den Vergütungsverlauf bei wechselnden Temperaturen durch Ausscheidung allein erklären, so gerät man bei den

[1]) Die Maßstäbe der Zeitachse sind für jede Temperatur verschieden.

Erscheinungen, die durch den Übergang vom kälteren auf ein wärmeres Bad hervorgerufen werden (vgl. Fig. 3 und folgende), auf einen Widerspruch.

Die nach der Ausscheidungshypothese hochdispers verteilten neuen Teilchen sollen in Analogie zum Härtemaximum auch den elektrischen Widerstand ansteigen lassen. Der Übergang zu einer höheren Vergütungstemperatur würde ihre Vereinigung (Koagulation) herbeiführen. Die Widerstandserhöhung wäre somit aufgehoben. Die größer gewordenen Teile der neuen Struktur müßten nun noch eine weitere Wirkung haben. Entsprechend ihrem Anteil an der Gesamtmenge sollten sie den Gesamtwiderstand des Metalls erniedrigen. Der Widerstand muß also im Warmbad nicht nur den Anstieg des Kaltbades einbüßen, sondern noch dazu einen Widerstandsverlust gegenüber dem vorhergegangenen Warmwert aufweisen. Denn die Zersetzung des Mischkristalls hat ja ein Sinken des Widerstandes zur Folge (vgl. S. 269).

Dies ist nun keineswegs beobachtet worden. Nach dem schnellen „Zusammenbruch" des Widerstandes im wärmeren Bad bleibt die Kurve genau da stehen, wo sie zuvor — bei derselben Temperatur — unterbrochen war. Die Fortsetzung ist die normale, und der weitere Verlauf läßt nicht erkennen, daß bei tieferer Temperatur ein Maximum entstanden war.

Dieser Befund spricht *gegen* die Ausscheidung einer neuen Kristallart während des Widerstandsanstiegs. Die Ausscheidungshypothese gibt also für diesen Fall keine befriedigende Erklärung. Man wird gezwungen, sich eine andere Vorstellung von den Vorgängen zu machen.

Man kommt zu einer widerspruchslosen Deutung, wenn man bei der Vergütung von Al_2Zn_3 die Widerstandsänderungen als Wirkungen von *zwei unabhängigen* Ursachen auffaßt, die nebeneinander hergehen und sich überdecken können.

Der eine Vorgang ruft den Widerstandsanstieg hervor. Bei Temperaturen, die über 100° liegen, ist der Anstieg nicht mehr meßbar; der Widerstand fällt vom ersten Wert an ab. Nach dem Verlauf der Kurven bei tieferen Temperaturen kann man annehmen, daß der Anstieg von dem zweiten Vorgang, der den Abfall bewirkt, mehr und mehr verdrängt wird, so daß bereits zur Zeit der ersten Messung dieser zweite Vorgang überwiegt.

Ferner muß man nach dem experimentellen Befund annehmen, daß die höhere von zwei Vergütungstemperaturen auf die den Anstieg verursachende Erscheinung der tieferen Temperatur rückbildend wirkt (vgl. Fig. 3ff.).

Für die zum *Absinken* des Widerstandes führende Erscheinung ist die Erklärung ausreichend, daß diese Wirkung von der Ausscheidung verursacht ist.

Vom *Anstieg* des elektrischen Widerstandes weiß man allgemein, daß er durch zunehmende Unordnung im Kristallgitter hervorgerufen wird. Zwei Beispiele hierfür sind: die stets beobachtete Zunahme des Widerstandes bei Bildung von Mischkristallen (unregelmäßige, statistische Atomverteilung); ferner die durch vermehrte Temperaturbewegung der Atome um ihre Gitterlage hervorgerufene Widerstandserhöhung beim Erwärmen. Es liegt daher nahe, auch bei den zu Widerstandsanstieg führenden Vergütungseffekten an eine Störung der Atomordnung aus ihrer Lage im Gitter der instabilen unterkühlten Kristallstruktur zu denken.

Betrachtet man den Charakter des Anstiegs bei den frisch abgeschreckten Proben (Tabelle S. 273), so erkennt man das äußerst steile Einsetzen dieser Reaktion, die allmählich abflachend zum Maximum hin ausläuft. Späterhin bei den wechselnden Vergütungstemperaturen, wenn Ausscheidung bereits eingesetzt hat, genügt Übergang auf ein relativ kälteres Bad, um, wenn auch weniger lebhaft, den für jede Temperatur charakteristischen Widerstandsanstieg einzuleiten.

Abschließend läßt sich vielleicht sagen: Wie man für das Ansteigen des elektrischen Widerstandes mit zunehmender Erwärmung eine stärkere Temperaturbewegung der einzelnen Atome verantwortlich macht, so könnte man auch in dem Falle der Vergütung für den Anstieg eine ***starke plötzliche Bewegung der Atome*** — ***vor*** Beginn der Ausscheidung — aus ihrer Lageanordnung im abgeschreckten Gitter zur Erklärung heranziehen.

Zusammenfassung.

1. Die Kurven des elektrischen Widerstandes während der Vergütung von Al_2Zn_3 werden aufgenommen. Mit der Vergütungstemperatur als Parameter lassen sich die drei verschiedenen bekannten Typen:

a) ansteigender Widerstand,
b) Verlauf mit Maximum,
c) Abfall von Anfang an einsetzend

darstellen.

2. Durch abwechselnde Widerstandsmessung bei zwei verschiedenen Vergütungstemperaturen läßt sich aus der Divergenz der beiden Kurven auf den Stand der Umwandlung vom einen ins andere Kristallsystem schließen.

3. Längeres Verweilen bei einer relativ tieferen Temperatur nach vorhergegangenem Tauchen in ein wärmeres Bad ruft den Widerstandsanstieg vom Beginn der Kurve erneut hervor.

4. Dieser Anstieg bleibt nicht bestehen, wenn man wieder in das wärmere von zwei Bädern übergeht. Er fällt sofort sehr schnell ab, bis der Widerstand auf den normalen Wert der höheren Temperatur gesunken ist.

5. Durch öfteren Wechsel zwischen zwei verschiedenen Temperaturen kann man den Widerstandsanstieg wiederholt hervorrufen.

6. Der sofortige Abfall des Widerstands bei Übergang in ein wärmeres Bad tritt auch dann noch ein, wenn bei der tieferen Temperatur der Höchstwert bereits überschritten war und der Widerstand sich auf dem abfallenden Ast der Kurve befand.

7. Vergleicht man die Widerstände im wärmeren Bad vor und nach dem Kalttauchen, so bleibt nach dem schnellen Abfall des Kaltanstiegs die Differenz bestehen, die dem Abfall nach dem Maximum im kalten gleich ist. Geht man also *vor* dem Höchstwert von der tieferen zur höheren Temperatur über, so erreicht nach dem schnellen Abfall der Widerstand wieder *denselben* Wert wie vor dem Kalttauchen.

8. Dem „Zusammenbruch" des Maximum steht im umgekehrten Falle ein zusätzlicher Anstieg gegenüber. Beginnt man mit dem wärmeren Bad und bringt das Metall vor Überschreitung des Warmmaximum auf eine tiefere Temperatur, so steigt dort der Widerstand nochmals weiter an, bis er den charakteristischen Höchstwert dieser niederen Temperatur erreicht.

9. *Der für jede Temperatur charakteristische normale Widerstandsverlauf ist es also, der stets wieder angestrebt wird, wenn durch Wechsel der Temperaturen andere als die normalen Widerstandswerte erreicht wurden.*

10. Der Widerstand steigt, wenn der Versuchsdraht frisch abgeschreckt war, sofort steil an; ist dieser aber zuvor bei höherer Temperatur, wenn auch nur kürzeste Zeit vergütet, so verläuft der Anstieg, obschon von annähernd derselben Höhe, doch anders. Er setzt flach und zögernd ein. Bei späteren Wiederholungen ändert sich anfangs der Widerstand nur unmerklich und das Maximum wird niedriger.

Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt.

Von **F. Waibel** in Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Der Becquereleffekt vom Kupferoxydul wird als Sperrschichtphotoeffekt nachgewiesen.

In dem Becquereleffekt, der an der Grenzschicht von Halbleitern gegen wässerige Lösungen auftritt, hat man schon lange einen inneren lichtelektrischen Vorgang des Halbleiters vermutet[1]). Seit Bekanntwerden des Sperrphotoeffektes lag es nahe, eine engere Verwandtschaft beider Effekte anzunehmen[2]). Doch wurde bisher weder allgemein der rein elektronische Charakter des Becquereleffektes, noch speziell seine enge Beziehung zum Sperrphotoeffekt durch ein zwingendes Experiment nachgewiesen. Dies soll im folgenden geschehen.

Kürzlich ist es gelungen, die Sperrschicht des Kupferoxydulgleichrichters bzw. der Photozelle als sehr hochohmige materielle Schicht meßbarer Dicke nachzuweisen[3]). Diese materielle Sperrschicht erweist sich als notwendig für das Zustandekommen der unipolaren Leitung und der Photoeffekte. In ähnlicher Weise konnte durch Versuche festgestellt werden, daß auch das Auftreten des Becquereleffektes an das Vorhandensein einer solchen materiellen Sperrschicht gebunden ist. Die Versuche ergaben weiter, daß die lichtelektrischen Eigenschaften der Sperrschicht, wenn dieselbe in der Becquerelschen Anordnung in Berührung steht mit einer wässerigen Lösung, genau dieselben sind, wie wenn sie in der bei Vorderwandsperrschichtzellen üblichen Weise einen metallischen Kontakt trägt.

Sperrphotoeffekt und Becquereleffekt, letzterer in 5%iger KCl-Lösung, wurden beide an massiven Kupferoxydulplatten spektral untersucht im Gebiet von 380 bis 800 mμ. Es wurden sowohl die lichtelektrischen Ströme mit und ohne Vorspannung als auch die erzeugten spontanen Photospannungen gemessen. Zur Bestimmung der spektralen Quantenausbeute wurde die Strahlung absolut mit einer Thermosäule gemessen.

---

[1]) A. Goldmann u. J. Brodsky, Ann. d. Phys. (4) **44**, 849—915, 1914.

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. **31**, 923, 1930; E. Duhme, ZS. f. Elektrochem. **37**, 683, 1931.

[3]) W. Schottky u. F. Waibel, Die Naturwissensch. **20**, H. 16, 1932.

Als wichtigste sowohl dem Sperrphotoeffekt wie dem Becquereleffekt gemeinsame lichtelektrischen Eigenschaften wurden folgende festgestellt.

1. Sperrphotoeffekt und Becquereleffekt sind beide nur meßbar, wenn die Kupferoxduloberfläche vorher mit einer besonderen elektrisch sperrenden Schicht versehen wird („Aktivierung"). Diese Aktivierung kann unter anderem geschehen durch eine elektrische Entladung oder durch Polarisation in einer wässerigen Lösung. Bei aktivierter Oberfläche tritt der Becquereleffekt auch schon spontan ohne angelegte Spannung in starkem Maße auf. Bei nichtaktivierten Elektroden muß die Sperrschicht erst erzeugt werden durch Anlegen einer Fremdspannung. Solche Elektroden zeigen dann auch nachträglich im trockenen Zustand den vorher nicht feststellbaren Sperrphotoeffekt und Gleichrichterwirkung.

2. Der lichtelektrische Strom ist bei beiden Effekten ein Elektronenstrom vom Oxydul durch die Sperrschicht.

3. Die spektrale Empfindlichkeit ist für beide Effekte sowohl dem Verlauf nach wie auch in bezug auf die absolute Größe dieselbe. Es gelang in beiden Fällen, die primären Sättigungsströme zu bestimmen. Die Quantenausbeute betrug hierbei bis zu 50%. Das Maximum liegt zwischen 470 und 500 mμ. Der Becquereleffekt zeigt im allgemeinen eine geringe Violettverschiebung. Die Verschiedenheiten des Materials (Leitfähigkeit zwischen 200 und 10^7 Ohm · cm) machen sich bei beiden Effekten spektral in derselben Weise bemerkbar.

4. Die Sättigungsströme sind unabhängig vom Material, insbesondere von der Leitfähigkeit und dem spezifischen Widerstand der Sperrschicht. Die Sättigungsspannungen hängen bei beiden Effekten in derselben Weise von der Leitfähigkeit ab ($^1/_{10}$ bis etwa 20 Volt). Ebenso laufen die erzeugten spontanen Photospannungen einander parallel und erreichen eine obere Grenze von etwas über 0,5 Volt.

Der Becquereleffekt von Kupferoxydul — und sicher wohl auch von anderen Halbleitern — ist also ein Sperrschichtphotoeffekt. Für die theoretrische Auslegung des Sperrphotoeffektes ist es von Bedeutung, daß er nicht an eine metallisch leitende Sperrelektrode gebunden ist, sondern auch gegen eine wässerige Lösung als Gegenkontakt auftritt.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslaboratorium des Siemenskonzerns.

Über die seitliche Strahlung und die Natur der färbenden Substanz im natürlichen blauen Steinsalz.

Von **Marya Kahanowicz** in Sassari (Italien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1932.)

Die Diskussion der ausgemessenen spektralen Kurven der seitlichen Ausstrahlung führt zu dem Schluß, daß diese im verfärbten blauen und violetten Steinsalz die Fluoreszenz der gitterfremden, im Grundmaterial eingebetteten Natriumkriställchen darstellen. Da die Fluoreszenzstrahlung als Reemission der Absorptionsspektren vorkommt und mit den Fluoreszenzbanden des Natriumdampfes zusammenfällt, scheint es berechtigt zu sein, das ganze Phänomen auf das ähnliche Verhalten der Fluoreszenz und Absorption des Natriumdampfes zurückzuführen und auch in diesem Falle die von Dunoyer angedeutete zweiatomige Struktur des Natriummoleküls für den Strahlungsprozeß verantwortlich zu machen. Durch längeres Ausglühen erreicht man die Rekristallisation der fremden Substanz, begleitet von charakteristischen Änderungen in den Fluoreszenz- und Absorptionsspektren. Weiter erfolgt die Verflüssigung und nachfolgende Erstarrung in verglasenden Tropfen, die makroskopisch im Lichtbündel sichtbar werden. Die Umwandlung der kristallinen Partikeln in kolloidale Komplexe ist vom Übergang der Fluoreszenzstrahlung in Rayleighsche Strahlung begleitet.

1. Über die Absorption, lichtelektrische Leitung und Photolumineszenz des verfärbten Steinsalzes ist durch die Untersuchungen von Röntgen, Joffé, Gudden und Pohl, Rupp, Przibram, Savostianova, Bandow ein reiches experimentelles Material gesammelt. Man neigt dazu, drei Arten der Verfärbung zu unterscheiden:

Im *atomar* durch Bestrahlung (Ra-Strahlen, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen) verfärbten gelben Steinsalz wird angenommen, daß die Metallatome durch die Bestrahlung aus dem Ionengitter des Salzes freigemacht werden, und diese störenden, gitterfremden Atome im Gitter eingelagert bleiben und den Kristall in einen Lenardschen Phosphor verwandeln; sie geben dabei Anlaß zum Auftreten selektiver Absorptionsbanden, in denen Phosphoreszenz und elektrische Leitung angeregt werden kann. Nach Gudden und Pohl bildet eine charakteristische Eigenschaft für diese Kristallart der Umstand, daß zwischen der spektralen Verteilung der optischen Absorption und der photoelektrischen Leitung ein übereinstimmender Zusammenhang besteht.

Eine Aktivierung des Steinsalzes als *Kristallphosphor* von Lenard ist neuerdings von Bandow[1]) durch Einwanderung in das Grundmaterial von Ionen schwerer Metalle (Ag, Cu, Pb) erhalten worden. Bandow deutet

[1]) F. Bandow, Ann. d. Phys. **12**, 385, 1932.

die hier beobachteten ultravioletten Phosphoreszenzbanden als Emission komplexer Moleküle (NaClAg, NaClCu, NaClPb) in Lenardschen Phosphoren.

In dem *durch fremde Atome verfärbten natürlichen blauen Steinsalz* wird angenommen, daß submikroskopische gitterfremde Natriumkriställchen im Grundmaterial verteilt sind. Diese erzeugen Absorption und photoelektrische Leitung, aber nach Gudden und Pohl soll für beide Erscheinungen kein einfacher Zusammenhang in der spektralen Verteilung beobachtet worden sein[1]).

Für diese Kristallart hat neuerdings Fr. Savostianova[2]) eine Diskussion der Absorptionsspektren vom Standpunkt der Mieschen Theorie durchgeführt; der Verlauf der von der Verfasserin nach den Angaben der Theorie für das System Na—NaCl ausgerechneten Spektralkurven ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell ausgemessenen Spektren gefunden. Man könnte annehmen, dadurch eine gute Bestätigung für die Auffassung der kolloidalen Natur der Verfärbung erhalten zu haben und letzten Endes berechtigt zu sein, die Absorption als durch die groben gitterfremden Na-Komplexe erzeugt anzusehen, die als Dipole gegen die einfallende Welle schwingen.

In dieser Abhandlung berichte ich über die Energiespektren der seitlichen Strahlung des Systems Na—NaCl; es wird gezeigt, daß der Verlauf dieser Spektren ein Mittel bietet, die Verwandlungen in der Struktur der färbenden Substanz zu verfolgen, und dadurch eine neue Vorstellung von der Struktur und dem Energieaustausch des Systems liefert.

2. *Anwendung der Streuungsfunktionen.* Für die Intensität der seitlichen Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge liefert die Miesche Theorie[3]) drei mögliche Funktionen:

$$F = \frac{c}{\lambda'^4} \frac{(m'^2 - 1)^2}{(m'^2 + 2)^2}; \tag{1}$$

$$F = \frac{c}{\lambda'} \frac{(m'^2 - 1)^2}{(m'^2 + 2)^2}; \tag{2}$$

$$F = \frac{c}{\lambda'^4}. \tag{3}$$

Hier bedeuten die F die Intensität des seitlich zerstreuten Lichtes in normaler Richtung zur Visierrichtung, λ' die Wellenlänge im Lösungs-

[1]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen 1928, S. 166.
[2]) M. Savostianova, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930.
[3]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

mittel, $m' = \frac{m}{m_0} = \frac{n - n\eta}{m_0}$ das Verhältnis zwischen dem komplexen Brechungsindex der absorbierenden Substanz und demjenigen des Lösungsmittels, n den Brechungsindex der absorbierenden Substanz und η deren Absorptionskoeffizient; mit c ist eine Konstante der Gleichungen bezeichnet, für welche die Theorie einen analytischen Ausdruck ableitet.

Die Funktionen (1) und (2) drücken die Streuung des seitlichen Lichtes und die zur selben Zeit von den trübenden Partikeln erzeugte Absorption aus; Gleichung (3) gibt die reine Rayleighsche Strahlung, d. h. ausnahmslos Streuung.

Die Gleichung (1) ist auf, im Vergleich mit der Wellenlänge, sehr kleine Partikel anwendbar, für welche der Faktor $(m'^2 - 1)/(m'^2 + 2)$ mit der Wellenlänge variiert. Mit den Werten des metallischen Natriums gerechnet, liefert sie für das System Na—NaCl eine Kurve mit stark ausgeprägtem Maximum im gelben Teil des Spektrums.

Die Gleichung (2) ist auf gröbere absorbierende Komplexe anwendbar, für welche die optische Absorption mit der Wellenlänge veränderlich ist, und liefert ebenfalls Maximalkurven für das System Na—NaCl.

Die Funktion (3) ist für unendlich kleine Partikeln gültig, für welche der Faktor $(m'^2 - 1)/(m'^2 + 2)$ sich in bezug auf die Wellenlänge konstant verhält. Sie ergibt im allgemeinen einen mit abnehmender Wellenlänge ansteigenden Kurvenverlauf.

In den Fällen (1) und (2) steht die Entwicklung der Maximalhöhe im Zusammenhang mit der Größe der streuenden Partikeln.

Für den Fall (1) ist von Gans[1]) ein Korrektionsterm wegen der Form der streuenden Partikeln abgeleitet worden.

Für die Absorption entwickelt die Theorie den Gleichungen (1) und (2) ähnliche Funktionen. Die Anwendung auf das System Na—NaCl liefert Maximalkurven mit ganz ähnlichem Verlauf wie die Streuungskurven. Die in der vorliegenden Rechnung benutzten Werte von n für das metallische Natrium sind der Arbeit von Fr. Savostianova entnommen[2]).

Die Experimentalkurven, die ich unter verschiedenen Bedingungen für die seitliche Ausstrahlung erhalten habe, zeigen alle eine Minimalinflexion; sie geben also in ihrem Verlauf keinen Anklang an die theoretischen Funktionen.

Dagegen zeigen die unter denselben Bedingungen ausgemessenen Experimentalkurven der Absorption in der Tat einen Maximalverlauf und entsprechen, der Form nach, der Gestalt der gerechneten Kurven.

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912.
[2]) M. Savostianova, l. c. S. 265.

3. Versuchsanordnung. Für die Messung der seitlichen Strahlung habe ich das neue Konstruktionsmodell des Spektralphotometers nach König-Martens von Schmidt & Haensch benutzt und für dieses eine sehr günstige Anordnung ausgearbeitet, die in der Fig. 1 gezeichnet ist.

Das Kristallplättchen mit den Abmessungen $30 \times 20 \times 12$ mm³ war auf dem Photometertisch vor dem Spalt A, diesem ganz nahe aufgestellt

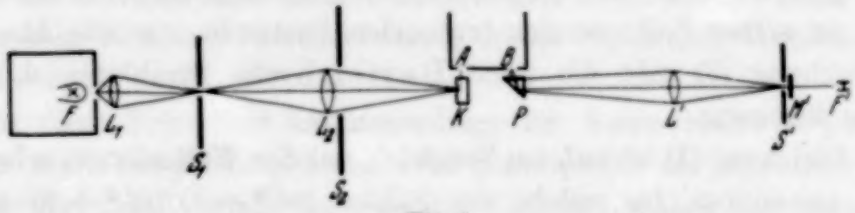


Fig. 1.

in der Weise, daß die seitliche Ausstrahlung in normaler Richtung zum einfallenden Strahl zum Photometerspalt A gelangte. Zur Beleuchtung diente eine kleine Spirallampe F von 100 Watt (12 Volt), deren Strahlen vermittelst eines Projektionssystems $L_1 L_2$ auf die Kristallebene projiziert wurden. In der Figur sind auch die Öffnung des Schutzkastens für die Lichtquelle und die Blende S_1 eingezeichnet, die zur regelmäßigen Begrenzung des Lichtbündels dienten. Das Plättchen war in der Weise eingestellt, daß die größte Ebene die Beleuchtung empfing und die kleinste das seitliche Licht zum Photometerspalt strahlte.

Das Projektionssystem besteht aus zwei kleinen Konvexlinsen L_1 und L_2 mit einer dazwischen angeordneten Blende S_1; zusammen in ein Messingrohr eingebaut, an dem der Schirm S_2 befestigt ist, bildet es einen sehr bequemen und leicht einstellbaren Beleuchtungsapparat für die Zwecke der Erregung von Fluoreszenz, Diffusion usw. Die Linse L_1 ist verschiebbar; ein besonderes Schraubensystem ermöglicht eine sichere Justierung in der Höhe. Die Vorrichtung ist sehr zweckmäßig für kleine empfangende Oberflächen. Das System hat einen Durchmesser von 22 mm und ist 6 bis 10 cm lang.

Als Vergleichsquelle diente eine Osramlampe F' von einer Kerzenstärke, deren Intensität durch niedrige Zündspannung und einen Zusatzwiderstand in der Weise herabgedrückt war, daß zusammen mit dem Diffusionsglasscheibchen M' nur $^1/_{16}$ Kerzenstärke bei der Vergleichung benutzt wurde. Wie aus der Figur ersichtlich ist, benutzte man folgende Vorrichtung, um das Licht der Lampe auf den Photometerspalt B zu richten: Glasscheibe M', Blende S', Linse L', Totalreflexionsprisma P, alle diese Teile waren in einem Rohr vereinigt und bildeten ein leicht zu handhabendes

System. Die Erniedrigung der Zündspannung wurde vorgenommen, um einen weiten Spektralbezirk um das Energiemaximum auszunutzen.

Die Strahlungskurven waren nach dem Gesetz $F = \mathrm{tg}^2\alpha$ berechnet, sie beziehen sich auf die willkürliche Einheit von $^1/_{16}$ HK. Um den Vergleich leichter zu machen, habe ich alle Werte auf dieselbe Wellenlänge von 620 mμ umgerechnet. Die Gesichtsfelder erschienen ganz homogen beleuchtet und ermöglichten gute Genauigkeit in den Ablesungen zu erreichen.

Auch für die Absorptionsmessungen wurden ganz gute Bedingungen erreicht. Für die Beleuchtung benutzte ich eine hochkerzige Spirallampe und den kleinen Beleuchtungsapparat von Martens[1]). Die Messungen beziehen sich auf die absorbierende Schicht von 12,3 mm Dicke. In der Einstellung der Gleichheit der Gesichtsfelder stieß man auf keine Störungen.

4. Messungen und Diskussion. Es wurden Messungen am natürlichen blauen Steinsalz und an dessen thermisch modifizierten violetten Formen ausgeführt. Die Änderungen in der Verfärbung wurden durch ein mehrere Stunden dauerndes Ausglühen im elektrischen Ofen hervorgerufen. Aus den Strahlungskurven ergab sich, daß man im Verfärbungsprozeß zwei Phasen unterscheiden muß: die *Verfärbungsphase*, die durch Ausglühen bis auf 300° C entsteht und welche man als ein rein optisches Verhalten ansieht, und die nachfolgende *Entfärbungsphase*, die durch weiteres Ausglühen bis auf 350° C entsteht, wobei der Kristall nur Streuungsstrahlung ergibt. Für jede Phase wurden die seitliche Ausstrahlung und die Absorptionsspektren gemessen.

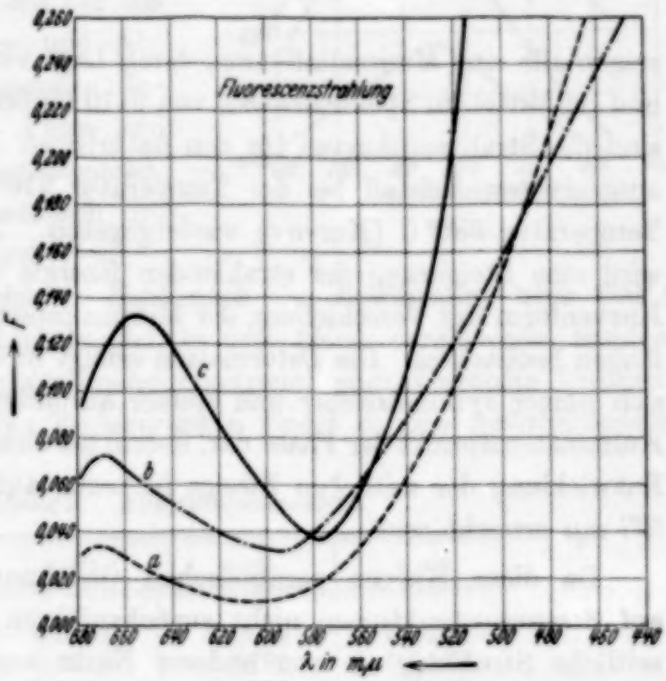


Fig. 2.

a) Verfärbungsphase. Die Strahlungskurven (Fig. 2, Tabelle 1), die sich bei steigender Temperatur und dauerndem Ausglühen sehr verändern,

[1]) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 990, 1903.

Tabelle 1. Fluoreszenzstrahlung.

λ in Å	$F(a)$	F/F_{6200}	$F(b)$	F/F_{6200}	$F(c)$	F/F_{6200}
6780	0,0298	2,483	0,0622	1,516	0,0877	1,014
6600	0,0292	2,435	0,0669	1,632	0,1296	1,498
6440	0,0213	1,773	0,0533	1,300	0,1268	1,466
6270	0,0164	1,367	0,0452	1,102	0,1031	1,192
6200	0,012	1	0,041	1	0,0865	1
6110	**0,0114**	**0,952**	0,0370	0,902	0,0769	0,889
5920	0,0118	0,984	**0,0324**	**0,790**	0,0500	0,578
5810	0,0164	1,367	0,0392	0,956	**0,0378**	**0,437**
5670	0,0234	1,951	0,0542	1,321	0,0429	0,496
5530	0,0429	3,574	0,0738	1,800	0,0844	0,976
5400	0,0690	5,750	0,0912	2,223	0,1254	1,449
5270	0,0790	6,584	0,1081	2,637	0,1632	1,887
5150	0,1159	9,657	0,1504	3,669	0,2596	3,001
5050	0,1398	11,649	0,1632	3,982	0,2948	3,408
4870	0,1891	15,755	0,2214	5,402	0,3610	4,174
4710	0,3217	26,811	0,2421	5,907	0,5279	6,102
4570	0,3844	32,036	—	—	0,6104	7,057

zeigen alle eine Minimalinflexion, deren Lage von der Erwärmung abhängt und im Mittel im Spektralbezirk von 6110 bis 5810 Å auftritt. In der Figur sind die Strahlungskurven für den natürlichen Kristall (Kurve *a*), für den ausgeglühten Kristall bei der Temperatur 210° C (Kurve *b*) und bei der Temperatur 280° C (Kurve *c*) wiedergegeben. Als Effekt des Ausglühens wird eine Steigerung der strahlenden Energie und eine Deformation der Kurvenform mit Verschiebung der Minimalinflexion nach kleineren Wellenlängen beobachtet. Die Deformation erfolgt in der Weise, daß die Kurven sich immer symmetrischer und spitzer ausbilden. Die Kurve *c* stellt den Kulminationspunkt der Phase dar, indem bei dieser eine völlig symmetrische Entwicklung der seitlichen Zweige in bezug auf die Minimalinflexion von 577 mμ erreicht wird.

Da diese Kurven parabolischen Gleichungen entsprechen, sind sie auf Streuungsfunktionen nicht zurückzuführen; man muß deshalb diese seitliche Strahlung als von anderer Natur annehmen: Die Eigenschaft, die Streustrahlung zu stören, ist der Fluoreszenz eigen.

Das Auftreten der Fluoreszenz führt zur Annahme einer für den Strahlungsprozeß verantwortlichen bestimmten Atomgruppe; ein solches Verhalten ist in der ganzen anorganischen Fluoreszenz beobachtet worden.

Andererseits folgt aus den Messungen, daß die Strahlungskurven mit den Transparenzkurven zusammenfallen, und da diese letzteren zur Rechnung der Absorption benutzt werden, so muß man auch die Absorption selbst als von derselben Atomgruppe erzeugt ansehen.

Nach der Form der Strahlungskurven scheint die Fluoreszenzstrahlung eine Reemission der Absorptionsspektren zu sein. Dies Verhalten stimmt im allgemeinen mit den Ergebnissen der anorganischen Fluoreszenz überein. Da weiter zu bemerken ist, was auch die gründliche Charakteristik des von mir beobachteten Phänomens bildet, daß die gemessenen Fluoreszenzbanden mit den von Wood[1]) und Dunoyer[2]) beobachteten Fluoreszenzbanden für den Natriumdampf zusammenfallen, scheint es, wie im Falle der Dampffluoreszenz, berechtigt zu sein, *das Vorkommen zweiatomiger Natriummoleküle anzunehmen.*

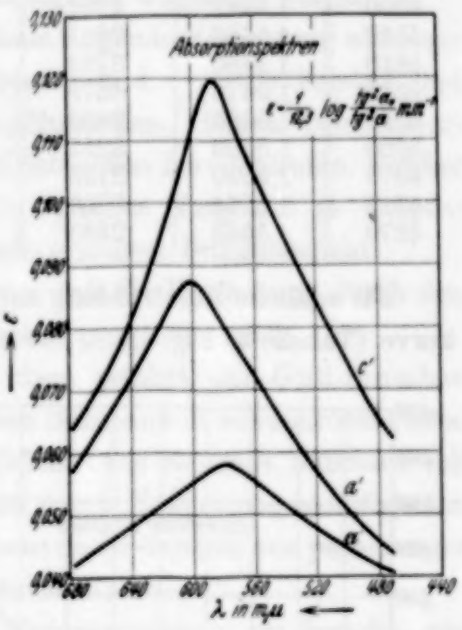


Fig. 3.

Im folgenden werde ich auf die Struktur der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren weiter eingehen. Indessen wird für diese Phase ein *rein optisches* Verhalten angenommen, welches vom Energieaustausch im Na_2-Molekül bestimmt wird.

b) Die Entfärbungsphase. Bald nach der Erwärmung über 300° C erscheint das kolloidale Lichtbündel, in dem blaue, verglasende, tropfenförmige Kügelchen völlig voneinander getrennt zum Vorschein kommen. Die Annahme von fremden Einlagerungen findet so eine makroskopische Prüfung.

Tabelle 2. Absorptionsspektren.

λ in Å	ε (a')	ε (c')	ε (a')
6780	0,0568	0,0637	0,0424
6440	0,0719	0,0792	0,0487
6110	**0,0853**	0,1015	0,0509
5920	0,0846	0,1150	0,0557
5810	0,0815	**0,1183**	**0,0577**
5670	0,0740	0,1164	0,0556
5530	0,0689	0,1007	0,0512
5270	0,0586	0,0866	0,0507
5050	0,0520	0,0766	0,0447
4870	0,0470	0,0746	0,0417
4710	0 0435	0,0618	0,0413

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **15**, 581, 1908.
[2]) L. Dunoyer, Le Radium **9**, 177, 209, 1912.

Tabelle 3. Rayleighsche Strahlung.

λ in Å	n[1]) Steinsalz	λ'[2]) in Å	$F(\alpha)$	F/F_{6200}	$F(\beta)$	F/F_{6200}
6780	1,5404	4401	0,105	0,833	0,138	0,706
6440	1,5420	4179	0,120	0,952	0,180	0,919
6200	1,5442	4152	0,126	1	0,196	1
6110	1,5458	3961	0,126	1	0,206	1,050
5810	1,5460	3759	0,130	1,032	0,246	1,257
5530	1 5470	3575	0,168	1,333	0,302	1,542
5270	1,5480	3403	0,200	1,587	0,328	1,673
5050	1,5503	3257	0,242	1,921	0,381	1,946
4870	1,5520	3138	0,285	2,262	0,438	2,235
4710	1,5544	3030	0,320	2,540	0,509	2,596
4570	1,5568	2935	0,350	2,777	—	—

Die seitliche Ausstrahlung ergibt am Anfang der Phase eine Übergangskurve (Tabelle 3, Fig. 4), in der ein Wendepunkt vorkommt. Der untere Zweig stellt einen komplexen Verlauf dar, während der obere Kurventeil der reinen Rayleighschen Strahlung nach dem λ'^{-4}-Gesetz entspricht:

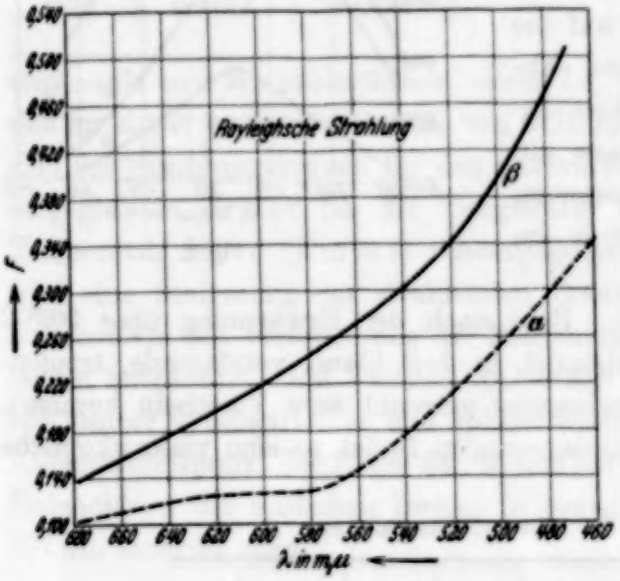


Fig. 4.

$$F = \frac{2{,}72 \times 10^{13}}{\lambda'^4} \text{ (Kurve } \alpha\text{)}. \quad (4)$$

Durch fortgesetztes Ausglühen bis 350° erfolgt die Entfärbung; die Strahlung erleidet neue Verwandlungen, bis endlich das Gesetz

$$F = \frac{1{,}32 \times 10^{10}}{\lambda'^3} \text{ (Kurve } \beta\text{)} \quad (5)$$

gültig wird.

Abgesehen vom Exponent λ'^3 anstatt λ'^4, welcher störenden Einwirkungen zuzuschreiben ist, die beim entfärbten Kristall sich sehr fühlbar machen, offenbaren die Strahlungskurven in dieser Phase *reine Streuung* nach dem Rayleighschen Gesetz, die sich unabhängig von der optischen Absorption der trübenden Partikeln zeigt.

Das Vorkommen von makroskopisch sichtbaren Kügelchen im Lichtbündel gibt die Möglichkeit, die Umwandlungen im inneren Aufbau der

[1]) Die Werte sind nach den Tabellen von Sacerdote berechnet. Recueil de constantes physiques 1916, S. 461.

[2]) $\lambda' = \lambda/n$.

gitterfremden Partikeln zu verfolgen. Die Substitution der Rayleighschen Strahlung an die Stelle der Fluoreszenz deutet an, daß eine gründliche Transformation in der Struktur der färbenden Substanz stattfinden muß: diese Transformation kann in keiner anderen Weise als als Übergang von der kristallinen Struktur in kolloidale Komplexe aufgefaßt werden.

Für den ganzen Prozeß kann man dann folgende Vorstellung ableiten: Die fluoreszierenden Partikeln im blauen und violetten Kristall sind submikroskopische Kriställchen von Na_2-Molekülen. Durch Temperaturerhöhung wird die Rekristallisation der Kriställchen hervorgerufen, welcher die Verflüssigung der Substanz und ein späteres Verglasen in Tropfen nachfolgt; die verglasenden Na_2-Komplexe erzeugen Diffusionslicht.

Die Kurven α und β deuten weiter an, daß die Entfärbung durch den Zerfall der Komplexe in kleinere Partikeln verursacht wird.

Durch diese Vorstellung wird man dazu geführt, der Guddenschen Annahme über die Verteilung der fremden Substanz in submikroskopische Kriställchen eine konkretere Form zu geben. Die färbende Substanz soll in der Tat für den natürlichen blauen und durch Erwärmung modifizierten violetten Kristall kristalline Struktur haben; sie ist dagegen von pigmentarer Natur für den sich allmählich entfärbenden Kristall.

5. Die Fluoreszenzstrahlung. Die Fluoreszenzstrahlung besteht, wie bei der durch weißes Licht erregten Dampffluoreszenz aus zwei Bandensystemen, die infolge der Superposition der Terme, da der Emissionsprozeß sich im festen Zustand abspielt, als kontinuierliche Banden erscheinen: die starke Bande 4600 bis 5800 Å im Blaugrün (im Dampf 4600 bis 5500 Å) und die viel schwächere Bande 7000 bis 6000 Å (im Dampf 7000 bis 6000 Å) im Rot. Wie Wood durch die Resonanzspektren bewiesen hat, gehören beide Bandengruppen dem gleichen Molekül und demselben Endzustand an, der mit dem Normalzustand des Moleküls zusammenfällt[1]). Die Minimalinflexion erhält so eine bestimmte Bedeutung: sie entspricht dem unerregten Molekül, dem Normalzustand, bei welchem im Dampf kein Strahlungsprozeß stattfindet, im festen Zustand aber eine sehr unbedeutende nachfolgende Fluoreszenz vorkommt.

Die Absorptionsspektren (Fig. 3, Tabelle 2, Kurven a' und c') sollen den Molekularspektren zugezählt werden. Sie bestehen aus zwei Reihengruppen, die durch Überlagerung der Terme zwei kontinuierliche Banden bilden. Beide Bandengruppen rühren von gequantelten Kernschwingungen her, die dem Normalzustand des Moleküls entspringen; sie bilden die gegen

[1]) Siehe auch P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 1928, S. 71.

Rot und Violett absteigenden Kurvenzweige, während die Maximalhöhe dem Normalzustand angehört.

Die Form der Maximalkurven, die als Grundlage für die Berechnung der Absorptionsspektren nach den Angaben der Mieschen Theorie diente, bekommt so eine ganz andere Bedeutung. Zur selben Zeit kann man auch für den Wendepunkt der Kurven die richtige Erklärung geben: er entspricht einer Eigenfrequenz des Moleküls im Normalzustand und muß in Absorption als Maximum vorkommen und in Emission völlig fehlen.

Die Verschiebungen der Banden, die durch Erhöhung der Temperatur hervorgerufen werden, sollen, wie im allgemeinen die thermisch erzeugten Änderungen, auf Rekristallisationsphänomene zurückgeführt werden. Sie geben die Möglichkeit, die Deformationen des Gitters in den Natriumkriställchen bis zur Verflüssigung zu verfolgen.

Die Absorptionskurve α' (Fig. 3) bezieht sich auf die Strahlungskurve α, die als Übergangscharakteristik aufgenommen wurde. Sie kann benutzt werden, um eine Bestätigung für unsere ganze Vorstellung über die Transformationsergebnisse zu liefern. Zusammen mit der Strahlungskurve macht sie ersichtlich, daß die Umwandlung der Fluoreszenz in Rayleighsche Strahlung stufenweise erreicht wird; es verschwindet zuerst die Fluoreszenzbande im Grünviolett, während für diejenige im Rot die stark unterdrückte von den wenigen noch nicht transformierten Kriställchen ausgeübte Absorption noch genügend ausreicht.

6. Zusammenfassung. Die ganze phänomenologische Entwicklung der Strahlungs- und Absorptionsergebnisse kann in folgender Weise zusammengefaßt werden: Im verfärbten blauen und violetten Steinsalz sind die gitterfremden Partikeln submikroskopische Kriställchen vom zweiatomigen Natrium, in denen Molekularabsorption und Fluoreszenz sich abspielen. Im entfärbten Kristall ist die färbende Substanz in Na-Komplexe vereinigt und das System Na—NaCl verhält sich optisch wie ein Rayleighsches trübes Medium.

Die Verwandlung der kristallinen Partikeln in kolloidale Komplexe wird durch Ausglühen verwirklicht.

Die Strahlungskurven zeigen, daß durch Erhöhung der Temperatur des Ausglühens in den kristallinen Na_2-Partikeln Deformationen des Gitters und in den kolloidalen Na-Komplexen Zerfall in kleinere Partikeln verursacht werden.

Die untersuchte Probe stammte aus Sizilien.

Sassari, Physikalisches Institut der Königlichen Universität.

Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit.

Von **H. Bethe**, zurzeit in Rom.

(Eingegangen am 4. Mai 1932.)

Aus der Theorie von Møller[1]) wird der Energieverlust von Elektronen relativistischer Geschwindigkeit beim Durchgang durch Materie abgeleitet. Der Energieverlust pro Zentimeter Weg erreicht bei etwa 96% der Lichtgeschwindigkeit ein Minimum und steigt bei höheren Geschwindigkeiten wieder an; für Elektronen von einigen Milliarden Volt beträgt er etwa 4 Millionen Volt pro Zentimeter Wasser. Eine Tabelle des theoretischen Energieverlustes von Elektronen und Protonen verschiedener Geschwindigkeit wird gegeben.

1. Bis vor kurzem war es nicht möglich, die Streuung von Elektronen sehr hoher Geschwindigkeit quantenmechanisch zu behandeln, weil die bekannten Ansätze für die Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen[2]) nur bis zur Größenordnung v^2/c^2 exakt waren (v = Elektronen-, c = Lichtgeschwindigkeit). Inzwischen hat Møller[1]) in einer wichtigen Arbeit die Frage der Wechselwirkungsenergie sehr einfach und befriedigend geklärt, und es ist nunmehr möglich, die Bremsformel für beliebig rasche Elektronen anzugeben, was für die Deutung der Experimente über die korpuskulare Höhenstrahlung von Wichtigkeit ist.

Ein Teilchen der Ladung ez möge sich mit der Geschwindigkeit v durch eine Substanz hindurchbewegen, welche in der Volumeneinheit N Atome der Ordnungszahl Z enthält. Dann verliert das Teilchen pro Zentimeter Weg die Energie

$$-\frac{dT}{dx} = \frac{2\pi e^4 N Z z^2}{m v^2}\left(\lg\frac{2 m v^2 W}{\bar{E}^2\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)} - \frac{v^2}{c^2}\right), \tag{1}$$

falls wir nur den Energieverlust durch solche Stöße ins Auge fassen, bei denen im einzelnen höchstens die Energie W auf das Atom übertragen wird[3]). m ist die Ruhmasse des Elektrons (*nicht* allgemein des stoßenden Teilchens), $\bar{E}$ die mittlere Anregungsenergie des Atoms, definiert durch

$$Z \lg \bar{E} = \sum_{n\,l} f_{n\,l} \lg A_{n\,l}, \tag{2}$$

---

[1]) Chr. Møller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931.

[2]) G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553, 1929; J. A. Gaunt, Proc. Roy. Soc. **122**, 513, 1929.

[3]) Ist das stoßende Teilchen ein Elektron, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß es bei einem Stoß etwa ein Viertel oder gar die Hälfte der gesamten Energie

$f_{n\,l}$ ist die Summe der Oszillatorstärken für alle optischen Übergänge, bei denen ein Elektron der Schale nl des Atoms angeregt wird, $f_{n\,l}$ ist etwas größer oder etwas kleiner als die Anzahl Elektronen in der Schale nl, je nachdem, ob es sich um eine äußere oder innere Schale handelt[1]). $A_{n\,l}$ ist die mittlere Anregungsenergie für die Schale nl und kann genügend genau gleich der Ionisierungsspannung dieser Schale gesetzt werden. Numerisch ergibt sich für

	H_2	N_2	Fe	Ag	Pb
$\bar{E} =$	15	35	60	170	250 Volt

Diese Zahlen sind etwa um $\pm$ 30% unsicher (wegen der Unsicherheit der Oszillatorstärken der durch das Pauliprinzip verbotenen Übergänge), was aber für das Bremsvermögen nichts Wesentliches ausmacht.

2. Die Ableitung der Bremsformel wollen wir hier nur kurz andeuten, da die ausführliche Ableitung, wie wir erfahren, demnächst von Møller veröffentlicht werden wird.

Vor dem Stoß möge der Impuls des stoßenden Elektrons $\mathfrak{p}$, seine Energie E sein. Dann ist seine Diracsche Eigenfunktion

$$\psi = \varphi(p)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{R} - E t)}, \tag{3}$$

wobei $\varphi(p)$ vier Komponenten $\varphi_1 \ldots \varphi_4$ hat, welche nur vom Impuls und der Spinrichtung, dagegen nicht vom Ort $\mathfrak{R}$ des Elektrons abhängen. Um die Wahrscheinlichkeit des Stoßes zu berechnen, hat man nun nach Møller aus den Eigenfunktionen des stoßenden Elektrons vor und nach dem Stoß die Ladungs- und Stromdichte zu bilden:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= -e\,\psi^*(p')\,\psi(p) = -e\,a_0(p\,p')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}',\mathfrak{R})-(E-E')t]}, \\ j &= -e\,c\,\mathfrak{a}(\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}',\mathfrak{R})-(E-E')t]}, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

mit

$$a_0 = \varphi^*(p')\,\varphi(p), \quad \mathfrak{a} = -\varphi^*(p')\,\vec{\alpha}\,\varphi(p)$$

---

verliert, nur wenige Prozent aller Elektronen erleiden auf ihrem Wege derartig harte Stöße. Man mißt im allgemeinen den *wahrscheinlichsten* Energieverlust auf einer bestimmten Strecke Δx (bzw. die wahrscheinlichste Reichweite) Man muß dann für W *den* Energieverlust einsetzen, der auf der Strecke Δx im Mittel gerade einmal passiert (Begründung siehe N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915): $W = 2\pi N e^4 Z\,\Delta x/mv^2$. Bei der Berechnung der Tabelle am Ende ist für Δx die Reichweite eingesetzt, übrigens hängt (1) nicht sehr stark von W ab. — Für schwere stoßende Teilchen ist W gleich der maximal übertragbaren Energie („Zentraler Stoß"), d. i. $W = 2mv^2$.

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, § 11.

(E', $\mathfrak{p}'$ = Energie und Impuls nach dem Stoß, $\vec{\alpha}$ = Diracscher Operator). Hierauf hat man das Viererpotential zu berechnen, welches von dieser Ladungs- und Stromverteilung erzeugt wird, und hat dieses Viererpotential als Störung aufzufassen, welche auf das gestoßene Atom wirkt. Dann erhält man nach der üblichen Bornschen Störungsrechnung als Wahrscheinlichkeit für einen Stoß, bei dem das stoßende Elektron um den Winkel ϑ in den Winkelbereich $d\omega$ abgelenkt und das Atom aus dem Grundzustand (Energie E_0, Eigenfunktion ψ_0) in den n-ten Zustand angeregt wird:

$$d\Phi_n = \frac{4e^4}{c^4}\frac{p'}{p}\frac{E\,E'\,d\omega}{[(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}')^2-(E-E')^2/c^2]^2}\left|\int \psi_n^*(\mathfrak{r})\sum_j e^{\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}',\mathfrak{r}_j)}\left(a_0+(\mathfrak{a}\vec{\alpha}_j)\right)\psi_0(\mathfrak{r})\,d\tau\right|^2. \quad (5)$$

Das Integral in (5) ist nur über die Koordinaten der Atomelektronen zu erstrecken. Der Diracsche Operator $\vec{\alpha}_j$ wirkt auf die Spinkoordinate des j-ten Atomelektrons.

In der nichtrelativistischen Stoßformel[1]) steht an Stelle der Größe a_0 einfach 1, doch ist auch im relativistischen Falle $a_0 = 1$ für alle Stöße, bei denen die Ablenkung des stoßenden Elektrons nicht sehr groß ist. Ferner tritt bei relativistischer Rechnung die Wirkung des Vektorpotentials (magnetische Kräfte) neu hinzu, welches in unserer Formel durch $\mathfrak{a}$ repräsentiert wird, und es ist die Retardierung der Wechselwirkungspotentiale zu berücksichtigen: Diese bewirkt den Zusatzterm $(E-E')^2/c^2 = (E_n - E_0)^2/c^2$ im Nenner von (5).

Solange das Atom beim Stoß eine Energie erhält, welche klein ist gegen die Ruhenergie mc^2 des Elektrons, kann man für ψ_0 und ψ_n die Schrödingerschen anstatt der Diracschen Eigenfunktionen setzen. Man darf jedoch *nicht*, wie das zunächst naheläge, die Wirkung des Vektorpotentials vernachlässigen: Gerade bei den Stößen, bei denen das stoßende Elektron überhaupt nicht abgelenkt wird, ist der Beitrag des Gliedes mit $\mathfrak{a}$ in (5) fast genau entgegengesetzt gleich dem des skalaren Potentials: Man bekommt einen um den Faktor $(E/mc^2)^2$ zu großen Wirkungsquerschnitt, wenn man das Vektorpotential wegläßt.

Man kann bei kleinem Ablenkungswinkel setzen: $a_0 = 1$, $\mathfrak{a} = \mathfrak{v}/c$ ($\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons), ferner ist wegen der kleinen Geschwindigkeit der Atomelektronen

$$\int \psi_n^*\vec{\alpha}_j\,\psi_0\,d\tau = -\mathfrak{v}_{0n}^j/c = \frac{2\pi i}{hc}\cdot\mathfrak{r}_{0n}^j(E_n - E_0),$$

[1]) H. Bethe, l. c., § 4.

wo $\mathfrak{v}^j_{0n}$ das Matrixelement der Geschwindigkeit, $\mathfrak{r}^j_{0n}$ dasjenige der Koordinate des j-ten Atomelektrons bezeichnet. Endlich kann man noch die Exponentialfunktion in (5) entwickeln und die Entwicklung nach dem ersten Gliede abbrechen, welches einen nichtverschwindenden Beitrag zum Integral gibt[1]). Dann wird das Integral in (5):

$$J_n = \frac{2\pi i}{h}\int \psi_n^* \sum_j \left(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'-\frac{E_n-E_0}{c^2}\mathfrak{v}, \mathfrak{r}_j\right)\psi_0\, d\tau$$
$$= \frac{2\pi i}{h}\, x_{0n}\left|\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'-\frac{E_n-E_0}{E}\mathfrak{p}\right|. \quad (6)$$

x_{0n} ist das elektrische Dipolmoment, welches dem Übergang $0 \to n$ entspricht, $|x_{0n}|^2$ ist also bis auf einen Faktor die optische Übergangswahrscheinlichkeit.

Geometrische Betrachtungen ergeben

$$\left.\begin{aligned}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}')^2-\frac{(E_n-E_0)^2}{c^2} &= 2\left(p^2-\frac{E(E_n-E_0)}{c^2}\right)(1-\cos\vartheta)+(E_n-E_0)^2\frac{m^2}{p^2}\cos\vartheta+\cdots\\ \left(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}'-\frac{E_n-E_0}{E}\mathfrak{p}\right)^2 &= 2\left(p^2-\frac{E_n-E_0}{Ec^2}(2E^2-m^2c^4)\right)(1-\cos\vartheta)\\ &\quad +(E_n-E_0)^2\frac{m^4c^4}{E^2p^2}+\cdots\end{aligned}\right\} (7)$$

Wir können nun (6) und (7) in (5) einsetzen und über den Winkel ϑ integrieren. Die obere Grenze der Integration, ϑ_0, wählen wir dabei einerseits so klein, daß wir, unserer Voraussetzung entsprechend, die Exponentialfunktion in (5) noch entwickeln dürfen, andererseits so groß, daß die Ausdrücke (7) praktisch nur noch vom Ablenkungswinkel ϑ und nicht mehr von der übertragenen Anregungsenergie $E_n - E_0$ abhängen; die beiden Bedingungen sind miteinander verträglich. Die Integration gibt

$$\int_0^{\vartheta_0} d\Phi_n(\vartheta) = \frac{2\pi e^4 z^2}{mv^2\cdot Ry}|x_{0n}|^2\left(\lg\frac{2p^4(1-\cos\vartheta_0)}{m^2(E_n-E_0)^2}-\frac{c^2p^2}{E^2}\right)$$
$$= \frac{2\pi e^4 z^2}{mv^2\cdot Ry}|x_{0n}|^2\left(\lg\frac{2mv^2W(\vartheta_0)}{(E_n-E_0)^2(1-v^2/c^2}-\frac{v^2}{c^2}\right). \quad (8)$$

[1]) Dies ist das konstante Glied 1 für *den* Teil des Integrals, der das Vektorpotential enthält, hingegen das nächste Glied $\frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}', \mathfrak{r}_j)$ für den vom *skalaren* Potential herrührenden Anteil. Dies ist der Grund dafür, daß der Beitrag des Vektorpotentials von der gleichen Größenordnung wird wie der des skalaren.

Dabei ist $W(\vartheta_0) = \frac{p^2}{m}(1 - \cos\vartheta_0)$ die Energie, welche das Primärelektron bei einer Ablenkung um den Winkel ϑ_0 nach dem Energieimpulssatz auf ein *freies* Sekundärelektron übertragen würde, Ry = Rydberg-Energie. Das Zusatzglied $-v^2/c^2$ außerhalb des Logarithmus rührt davon her, daß durch die Wirkung des Vektorpotentials die Anzahl *der* Stöße vermindert wird, bei denen das Elektron nur verzögert und nicht abgelenkt wird ($\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'$ parallel $\mathfrak{p}$, $\vartheta = 0$). Die Stöße *mit* Ablenkung des Elektrons werden dagegen *häufiger*, als man für die gleiche Geschwindigkeit bei nichtrelativistischer Rechnung erwarten würde; das äußert sich in dem Zusatzfaktor $1 - v^2/c^2$ im Nenner des Logarithmus. Wie man sieht, erhält man bei ausschließlicher Berücksichtigung der Stöße unter *kleinem* Winkel bereits die *vollständige* Korrektur, durch die sich die Bremsformel (1) von der entsprechenden nichtrelativistischen Formel unterscheidet.

Bei größeren Ablenkungswinkeln ändert sich nämlich gar nichts. Nehmen wir zunächst an, die auf das Atom übertragene Anregungsenergie sei noch klein gegen mc^2. Dann darf man weiterhin Schrödingersche Eigenfunktionen benutzen und außerdem nunmehr auch das Vektorpotential und die Retardierung vernachlässigen, wie man sich leicht durch eine Überschlagsrechnung überzeugt. Dann geht (5) *genau* in die nichtrelativistische Formel über. Bei sehr harten Stößen (Energieübertragung vergleichbar mit mc^2 oder größer) muß man dann natürlich exakt mit Diracschen Eigenfunktionen rechnen: Doch kann man auch hier die Rechnung noch vereinfachen, weil man in diesem Falle die Bindung des gestoßenen Elektrons an das Atom vernachlässigen darf: seine Eigenfunktion wird also vor dem Stoß die eines ruhenden, freien Elektrons, nach dem Stoß die eines freien Elektrons mit dem Impuls $\mathfrak{p} - \mathfrak{p}'$. Die explizite Rechnung zeigt dann, daß auch für die harten Stöße genau die klassische (nichtrelativistische) Formel für die Stoßwahrscheinlichkeit herauskommt. Damit ist dann gezeigt, daß nur die Stöße mit kleiner Ablenkung eine Änderung der Bremsformel bewirken.

Auf die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen und auf die Anregungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Niveaus wollen wir nicht eingehen, da dies in der erwähnten Arbeit von Møller geschehen wird. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß sich die Anregungswahrscheinlichkeit der diskreten Energieniveaus relativ zur Ionisierungswahrscheinlichkeit mit wachsender Energie des Primärelektrons ein wenig *vergrößert* — entgegen der anschaulichen Erwartung, aber im Einklang mit den von mir früher angegebenen Formeln (l. c., § 10). Der Energieverbrauch pro gebildetes

Ion nimmt also etwas zu, schätzungsweise um 30 bis 40%, wenn die Energie des Primärelektrons von 10000 auf eine Milliarde Volt steigt.

3. Formel (1) wurde bereits von Williams[1]) angegeben: Er nahm einfach an, daß sich die relativistische quantentheoretische Formel von der klassisch relativistischen[2]) ebenso unterscheiden würde wie die entsprechenden unrelativistischen Formeln. Er konnte auch zeigen, daß (1) für alle Geschwindigkeiten, für die überhaupt Experimente vorliegen (bis zu 96% der Lichtgeschwindigkeit) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

Wie auch Williams bemerkt hat, nimmt nach (1) der Energieverlust des stoßenden Elektrons pro Zentimeter Weg als Funktion der Energie nicht dauernd ab, wie man das bei Extrapolation aus den Experimenten bei nichtrelativistischer Geschwindigkeit erwarten würde: Der Energieverlust erreicht vielmehr bei $96^1/_2$% der Lichtgeschwindigkeit ($1^1/_2$ Millionen Volt Energie) ein Minimum (etwa 2 Millionen Volt pro Kubikzentimeter Wasser) und steigt dann wieder an. Elektronen von einigen Milliarden Volt, wie wir sie in den Korpuskularstrahlen der Höhenstrahlung vermutlich vor uns haben, verlieren pro Kubikzentimeter Wasser $3^1/_2$ bis 4 Millionen Volt, erleiden also ein Mehrfaches des gewöhnlich angenommenen Energieverlustes von 1 Million Volt. Wenn ihre Flugrichtung einen Winkel von 45° gegen die Vertikale bildet, müssen sie also 6 Milliarden Volt Energie besitzen, um die Atmosphäre zu durchdringen, was eventuell den negativen Ausfall einer Reihe von magnetischen Ablenkungsexperimenten eher verstehen läßt als die bisher angenommene Energie von 2 Milliarden Volt.

In der folgenden Tabelle verzeichnen wir für verschiedene Anfangsenergien den Energieverlust von Elektronen in Wasser und Blei und von Protonen in Wasser. Das Bremsvermögen pro Masseneinheit ist, wie man

Tabelle 1. Energieverlust schneller Elektronen und Protonen.

Energie	Geschwindigkeit $\beta = \frac{v}{c}$		Energieverlust (Millionen Volt pro Gramm/cm²)		
			Elektronen		Protonen
Volt	Elektronen	Protonen	in Wasser	in Blei	in Wasser
10^4	0,20	—	25,5	10,0	—
10^5	0,55	—	4,55	2,2	—
10^6	0,94	0,046	2,05	1,10	500
10^7	0,9988	0,146	2,31	1,35	70
10^8	0,9488	0,42	2,90	1,76	10,2
10^9	0,9688	0,875	3,46	2,17	3,02
10^{10}	0,9888	0,997	4,02	2,56	2,94

[1]) E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 108, 1932.
[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915.

sieht, für Pb wesentlich kleiner als für H_2O, einmal deshalb, weil die Anzahl bremsender Elektronen pro Gramm kleiner ist (Ordnungszahl durch Atomgewicht gleich 0,56 für H_2O, 0,40 für Pb), und zweitens wegen der höheren Anregungsenergie schwerer Atome. *Protonen* werden stärker gebremst als Elektronen gleicher Energie, solange ihre Geschwindigkeit noch nicht vergleichbar ist mit der Lichtgeschwindigkeit, bei Energien von einigen Milliarden Volt kehrt sich das Verhältnis um[1]). Schließlich sei noch bemerkt, daß bei sehr hoher Energie die Reichweite von Elektronen und Protonen rund ein *Sechstel* der mittleren Reichweite von Protonen gleicher Energie ist, falls man die letztere als die Strecke definiert, auf der die Intensität eines Lichtstrahles nach der Klein-Nishinaschen Formel auf $1/e$ der Anfangsintensität abgeklungen ist.

[1]) Aus diesem Grunde ist es unmöglich, daß es sich bei den starken Ionisationsstößen von Steinke (ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932) etwa um einzelne Protonen handeln kann. Einerseits ergibt sich aus der Anzahl der gebildeten Ionen (häufig $4 \cdot 10^6$, bisweilen noch mehr) eine Mindestenergie von 10^8 Volt für die Protonen. Protonen dieser Energie würden aber im Ionisationsgefäß von Steinke (250 cm Luftäquivalent = 0,32 ccm Wasser) nur 3,3 Millionen Volt Energie verlieren, also höchstens 130000 Ionen bilden. α-Teilchen kämen eher in Frage: bei ihnen ist wegen der doppelten Ladung und vierfachen Masse der Energieverlust bei gleicher Anfangsenergie 16mal so groß, d. h. 50 Millionen Volt bei 100 Millionen Anfangsenergie. Um allerdings die stärksten Ausschläge von Steinke zu erklären, muß man anscheinend annehmen, daß mehrere oder noch größere Atomtrümmer aus den Pb ausgelöst werden und gleichzeitig die Ionisationskammer durchqueren.

Wellenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls.

Von **Bernhard Mrowka** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 4. Mai 1932.)

Die Polarisierbarkeit von H_2 wird theoretisch, ohne Benutzung anderer empirischer Konstanten als der universellen e, m und h, in Richtung der Kernverbindungslinie und senkrecht dazu, nach der Wellenmechanik berechnet und mit den aus der Dispersionskurve und dem Depolarisationsgrad der molekularen Lichtzerstreuung experimentell ermittelten Werten in guter Übereinstimmung gefunden.

Für die Berechnung des Brechungsindex, der molekularen Lichtzerstreuung und ihrer Depolarisation sowie des Kerreffekts spielt der Begriff der Polarisierbarkeit, d. i. das von der elektrischen Feldstärke 1 induzierte elektrische Moment des Moleküls, eine wichtige Rolle. Da man hierbei bisher nur auf empirische Daten angewiesen war, ist es von Interesse, Polarisierbarkeiten auch wellenmechanisch zu berechnen, und zwar unter ausschließlicher Benutzung von universellen Konstanten.

Kirkwood[1]) hat eine einfache Methode angegeben, um die Polarisierbarkeit von Atomen zu berechnen, doch läßt sich seine Rechnung eigentlich nur auf kugelsymmetrische Atome und Moleküle anwenden. So ist es nicht verwunderlich, daß sein Resultat im Falle von nicht kugelsymmetrischen Teilchen [vgl. seine Formel (18)] nicht einmal mehr die Transformationseigenschaften eines Tensors besitzt, die die Polarisierbarkeit haben muß. Der Grund für diese Abweichung liegt in seinem Ansatz für die gestörte Eigenfunktion des Moleküls. Im Anschluß an Slater und Kirkwood[2]) schreibt er nämlich

$$\Psi = \Psi_0 (1 + \lambda v),$$

wobei v das Störungspotential bedeutet. λ ist eine Funktion der Koordinaten und ergibt sich bei Slater und Kirkwood zu

$$\lambda = -\frac{1}{2}\left(1 + \frac{r}{2}\right)$$

---

[1]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 57, 1932.

[2]) J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. **37**, 682, 1931. Dort ist beim Zweielektronenproblem übrigens der Elektronenaustausch nicht berücksichtigt.

für kugelsymmetrische Atome. Dagegen ist im Falle eines Zweizentrenproblems mit zwei Elektronen

$$\lambda = -\frac{1}{2} \cdot \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2},$$

wo r_1, r_2 die Abstände der beiden Elektronen von ihren Kernen sind. Kirkwood ersetzt nun λ durch eine Konstante, welche er als passenden Mittelwert von λ bestimmt. Das ist, wie man sieht, aber nur bei Kugelsymmetrie als Näherung zulässig und führt zu sehr einfachen Ergebnissen, welche mit der Erfahrung übereinstimmen. Liegt keine Kugelsymmetrie vor, so wird λ für kleine r_1, r_2, auf die es besonders ankommt, keine von Null verschiedene Konstante mehr, und Kirkwoods Vereinfachung ist nicht mehr zulässig.

Um die Anisotropie der Polarisierbarkeit bezüglich der verschiedenen Achsen eines nicht kugelsymmetrischen Moleküls zu berechnen, welche für die oben erwähnten Effekte von Interesse ist, soll im folgenden daher ein anderes Verfahren benutzt werden. Vorläufig soll nur das Wasserstoffmolekül behandelt werden, auf die Polarisierbarkeit anderer Moleküle kommen wir später zurück. Wir haben bei unserem Störungsverfahren zwei sukzessive Störungen zu unterscheiden. Zunächst die Zusammenführung von zwei einzelnen Atomen zum Molekül; dazu benutzen wir weitgehend die Heitler-Londonsche Theorie des Wasserstoffmoleküls. Ferner haben wir die Störung dieses Moleküls durch das äußere elektrische Feld, welche wiederum mit der Dispersionstheorie eng zusammenhängt.

§ 1. Methode. Für ein einzelnes Wasserstoffmolekül im Grundzustand und bei Fehlen eines äußeren Feldes gilt die Wellengleichung:

$$\Delta \Psi_{1,1} + k^2 (E_0 - V_0) \Psi_{1,1} = 0. \tag{1}$$

Hierin bedeuten: E_0 die Gesamtenergie, V_0 die potentielle Energie bei Fehlen eines äußeren Feldes. Die Eigenfunktion $\Psi_{1,1}$ soll die Eigenfunktion des Moleküls im Grundzustand ($1\,s\sigma$, $1\,s\sigma\,{}^1\Sigma_g$) sein, welche nach Heitler-London aus Linearkombinationen von Produkten der Atomeigenfunktionen besteht. Wir schreiben sie in folgender Art: Die Atomeigenfunktionen seien ψ, ihre (relativen) Koordinaten werden mit oberen Indizes bezeichnet:

$1\,(2) \equiv$ vom Elektron 1 zum Kern (2),
$2\,(2) \equiv$ „ „ 2 „ „ (2) usw.

Den Anregungsgrad von ψ kennzeichnen wir mit unten geschriebenen Indizes: ψ_1 für den Grundzustand. In dieser Schreibweise ist also:

$$\Psi_{1,1} = \psi_1^{1(1)} \cdot \psi_1^{2(2)} + \psi_1^{1(2)} \cdot \psi_1^{2(1)}.$$

Zwar erfüllt $\Psi_{1,1}$ die Gleichung (1) nicht exakt, doch kann man diese Eigenfunktion bezüglich der Störung durch das äußere Feld als geeignete nullte Näherung ansprechen.

In dem äußeren Felde $\mathfrak{E}$ wird aus der Gleichung (1)

$$\Delta \Psi + k^2 (E - V_0 - \varepsilon \mathfrak{E} q)\, \Psi = 0. \tag{2}$$

q ist die Summe der Koordinaten der Elektronen, welche in der Feldrichtung liegen. Wählt man die Kernverbindungslinie als z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems, und legt man die x- und y-Achsen durch den Molekülmittelpunkt, so ist in dem Falle, daß $\mathfrak{E}$ in Richtung der Kernverbindungslinie liegt:

$$q_z = z_1 + z_2.$$

Wenn $\mathfrak{E}$ senkrecht zur Kernverbindungslinie liegt:

$$q_x = x_1 + x_2.$$

Wegen der Rotationssymmetrie um die z-Achse braucht man die dritte Achse nicht besonders zu behandeln.

Man setzt jetzt:

$$\varepsilon \mathfrak{E} = \lambda; \quad E = E_0 + \lambda \eta: \quad \Psi = \Psi_{1,1} + \lambda \varphi$$

und erhält nach dem bekannten Störungsverfahren:

$$\Delta \varphi + k^2 (E_0 - V_0)\, \varphi = k^2 (q - \eta)\, \Psi_{1,1}. \tag{3}$$

Wie üblich entwickelt man die rechte Seite nach Eigenfunktionen des ungestörten Falles:

$$(q - \eta)\, \Psi_{1,1} = \sum_i A_i \Psi_i.$$

Ebenso

$$\varphi = \sum_i B_i \Psi_i.$$

Zu diesen Entwicklungen ist zu bemerken, daß die Ψ_i, wenn man sie nach Heitler-London bzw. für die höheren Zustände nach Kemble-Zener ansetzt, kein Orthogonalsystem mehr bilden wie die Atomeigenfunktionen. Trotzdem sind die Entwicklungen möglich und eindeutig, weil die Ψ_i eindeutig, stetig, ohne Singularitäten und voneinander linear unabhängig sind, also ihrerseits nach irgendeinem Orthogonalsystem konvergent entwickelt werden können. Damit ist die Entwicklung gerechtfertigt, nur kann man die Koeffizienten nicht so einfach wie bei einem Orthogonalsystem angeben, und deshalb soll die Methode in aller Kürze, trotz weitgehender Analogie mit dem gewöhnlichen Verfahren, beschrieben werden.

Wegen $$\Delta \Psi_i = -k^2 (E_i - V_0)\, \Psi_i,$$
$$\Delta \varphi = -k^2 \sum_i B_i (E_i - V_0)\, \Psi_i$$
erhält man weiter:
$$\sum_i B_i (E_0 - E_i)\, \Psi_i = \sum_i A_i \Psi_i.$$

Weil die Ψ_i voneinander linear unabhängig sind, kann man die Koeffizienten vergleichen und erhält:
$$B_i = \frac{A_i}{E_0 - E_i}; \qquad \varphi = \sum \frac{A_i \Psi_i}{E_0 - E_i}.$$

Für die A_i ergeben sich folgende lineare Gleichungen:
$$\sum_i A_i U_{i,j} = M_{0,j} - \eta\, U_{0,j} \tag{4}$$

mit den Abkürzungen:
$$\left.\begin{aligned} U_{i,j} &= \int \Psi_i \bar{\Psi}_j \, d\tau \,^{1}), \\ M_{0,j} &= \int q\, \Psi_{1,1}\, \bar{\Psi}_j \, d\tau. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wegen der Orthogonalität der rechten Seite von (3) zu $\bar{\Psi}_{1,1}$ muß gelten:
$$\eta = \frac{M_{0,0}}{U_{0,0}} = 0,$$
weil $M_{0,0} = \int q\, \Psi_{1,1}^2 \, d\tau = 0$ ist. Die Energie wird also durch das Feld in erster Näherung nicht geändert. Damit ist:
$$\sum_i A_i U_{i,j} = M_{0,j}. \tag{6}$$

Die gestörte Eigenfunktion ist:
$$\Psi = \Psi_{1,1} + \lambda \sum_i \frac{A_i \Psi_i}{E_0 - E_i}$$
und das elektrische Moment in der q-Richtung:
$$-\frac{\varepsilon \int q\, \Psi\, \bar{\Psi}\, d\tau}{\int \Psi\, \bar{\Psi}\, d\tau} = -\frac{2\lambda}{U_{0,0}}\, \mathfrak{Re} \sum_i \frac{A_i \bar{M}_{0i}}{E_0 - E_i}.$$

Die Polarisierbarkeit in der q-Richtung ist dann:
$$\gamma_q = \frac{2\varepsilon^2}{U_{0,0}}\, \mathfrak{Re} \sum_i \frac{A_i M_{0,i}}{E_i - E_0}.$$

---

[1]) Wir ersetzen hinfort die genauere Schreibweise $\Psi_{1,1}$ durch die kürzere: Ψ_0, d. h. der Doppelindex 1, 1 wird als nullter gezählt.

Drückt man die Energiewerte E anstatt in absoluten Einheiten in Rh-Einheiten aus ($Rh = \varepsilon^2/2\,a_0$, $a_0 = 1$. Bohrscher Radius) und die Längen in a_0-Einheiten, so ist:

$$\gamma_q = \frac{4\,a_0^3}{U_{0,0}} \sum_i \frac{A_i\,M_{0i}}{E_i - E_0}, \tag{7}$$

wobei benutzt ist, daß in unserem Falle die A_i und M_{0i} reell sind. Geht man in dieser Formel vom endlichen Kernabstand R zur Grenze $\lim R \to \infty$ über, so erhält man Glied für Glied das Doppelte der bekannten wellenmechanischen Dispersionsformel für die Schwingungszahl Null. Das entspricht der Tatsache, daß die Polarisierbarkeit bei getrennten Atomen additiv ist.

§ 2. Berechnung. Da die Reihe (7) rasch konvergiert, braucht man nur wenige Summanden zu berechnen. Ferner kann man alle diejenigen angeregten Zustände E_i von vornherein fortlassen, die mit dem Grundzustand E_0 nicht kombinieren, deren M_{0i} also für das feldfreie Molekül Null ist. Es bleiben also nur diejenigen angeregten Zustände übrig, deren Übergangswahrscheinlichkeiten am größten sind, nämlich die dem Grundzustand zunächst liegen. Es sind dies folgende:

a) Ein Elektron ist unangeregt, eins im zweiten Zustand. Die Terme sind folgende vier:

$$1\,s\sigma\,2\,s\sigma\,{}^1\Sigma_u, \quad 1\,s\sigma\,2\,p\sigma\,{}^1\Sigma_u, \quad 1\,s\sigma\,2\,p\pi\,{}^1\Pi_u \text{ (doppelt)}.$$

Die übrigen zweiquantigen Zustände kombinieren nicht.

b) Ein Elektron unangeregt, eins im dritten Zustand ($1\,s\sigma\,3\ldots$) usw.

c) Beide Elektronen angeregt. Diese Zustände haben im Vergleich zu den Zuständen a), b) eine kleine Übergangswahrscheinlichkeit (M_{0i}) und können unberücksichtigt bleiben.

Zunächst beschränken wir uns auf die zweiquantigen Zustände. Wir bezeichnen den Anregungsgrad der vier Atomeigenfunktionen wieder mit unten geschriebenen Indizes, nämlich ψ_{21} für $2\,s\sigma$, ψ_{22} für $2\,p\sigma$, ψ_{23} und ψ_{24} für $2\,p\pi$. Dann bilden wir nach Kemble und Zener[1]) die Linearkombinationen:

Für den Zustand $1\,s\sigma,\ 2\,s\sigma\,{}^1\Sigma_u$:

$$\Psi_{1,21} = \psi_1^{1(1)}\,\psi_{21}^{2(2)} + \psi_{21}^{1(2)}\,\psi_1^{2(1)} - \psi_1^{1(2)}\,\psi_{21}^{2(1)} - \psi_{21}^{1(1)}\,\psi_1^{2(2)}.$$

Genau so für den Zustand $1\,s\sigma\,2\,p\sigma\,{}^1\Sigma_u$, aber mit ψ_{22} statt ψ_{21}.

---

[1]) E. Kemble u. C. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.

Für die beiden Zustände $1s\sigma 2p\pi\,{}^1\Pi_u$:

$$\Psi_{1,23} = \psi_1^{1(1)}\psi_{23}^{2(2)} + \psi_{23}^{1(2)}\psi_1^{2(1)} + \psi_1^{1(2)}\psi_{23}^{2(1)} + \psi_{23}^{1(1)}\psi_1^{2(2)}$$

und $\Psi_{1,24}$ analog mit ψ_{24} statt ψ_{23}. Außer diesen haben wir noch die entsprechenden dreiquantigen Zustände berücksichtigt.

Um nun die M_{0i} und U_{ij} zu berechnen, müssen eine Reihe von Quadraturen durchgeführt werden, nämlich folgende Typen:

$$\int \psi_\alpha^{1(1)}\psi_\beta^{1(2)}\,d\tau_1 \quad \text{und} \quad \int (x_1; z_1)\,\psi_\alpha^{1(1)}\psi_\beta^{1(2)}\,d\tau_1.$$

Diese Integrale werden in elliptischen Koordinaten berechnet und sind nur Funktionen des Kernabstands σ. Für $\sigma = 0$ müssen die Integrale des ersten Typs entweder 0 oder $+1$ oder -1, die vom zweiten Typ dagegen gleich den bereits bekannten Koordinatenmatrixelementen des Wasserstoffatoms werden. Diese Tatsache kann zur Vermeidung von Rechenfehlern als gewisse Probe dienen. Als Kernabstand im Molekül haben wir zur numerischen Berechnung $\sigma = 1{,}35$ (in a_0-Einheiten) benutzt. Dieser Wert stammt von Hylleraas[1]). Zwar ist der experimentell aus den Bandenspektren gefundene Wert etwas größer (1,43); trotzdem benutzen wir den berechneten, weil wir uns ja vorgenommen haben, nur theoretisch ermittelte Daten zu verwenden.

Bei einer ganzen Anzahl dieser Integrale stellt sich das Resultat als kleine Differenz zweier großer Zahlen dar, so daß man in einigen Fällen diese Zahlen auf sieben Stellen genau berechnen muß, um im Resultat drei gültige Ziffern zu erhalten.

Bildet man mit diesen Werten die U_{ij} und M_{0i}, so findet man, daß diese sich von den entsprechenden Werten für unendlich weit entfernte Atome, wo die Eigenfunktionen orthogonal sind, oft nur wenig unterscheiden. Was bei unendlich weit entfernten Atomen beispielsweise 0 ist, wird etwa der Größenordnung nach 0,02, oder aus 1 wird 1,20 oder 0,80. Zu je höheren Eigenfunktionen man kommt, desto geringer wird diese Störung. Man kann deshalb für die höheren Zustände die Koeffizienten von (6) gleich den Werten für getrennte Atome setzen, ohne wohl einen größeren Fehler zu begehen, als er bereits durch die Eigenfunktionen nullter Näherung bedingt ist[2]).

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

[2]) Die exakte Berechnung der Integrale für die höheren Zustände (oberhalb 3) ist übrigens überaus langwierig und, wenn auch mathematisch einfach, so doch nur mit außerordentlicher Rechenarbeit zu bewältigen.

Auf diese Art wurden berechnet:

Für die Polarisierbarkeit in der Kernverbindungslinie

$$A_1 M_1 = 4 \cdot 0{,}0885 \text{ (Zustand: } 1s\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma_u),$$
$$A_2 M_2 = 4 \cdot 0{,}493 \text{ („ } 1s\sigma\, 2p\sigma\, {}^1\Sigma_u),$$
$$A_3 M_3 = 4 \cdot 0{,}0236 \text{ („ } 1s\sigma\, 3s\sigma\, {}^1\Sigma_u),$$
$$A_4 M_4 = 4 \cdot 0{,}1025 \text{ („ } 1s\sigma\, 3p\sigma\, {}^1\Sigma_u).$$

Für die Polarisierbarkeit senkrecht zur Kernverbindungslinie:

$$A_1 M_1 = A_2 M_2 = 4 \cdot 0{,}451 \text{ (Zustände } 1s\sigma\, 2p\pi\, {}^1\Pi_u),$$
$$A_3 M_3 = A_4 M_4 = 4 \cdot 0{,}0692 \text{ („ } 1s\sigma\, 3p\pi\, {}^1\Pi_u).$$

Die Energiewerte E_i sind für den Grundzustand und für die zweiquantigen Zustände von Hylleraas[1]) sehr genau berechnet worden. Wir benutzen seine Werte für den Kernabstand der Gleichgewichtslage $\sigma = 1{,}35\, a_0$:

Zustand	Energie in Rh
$(1s\sigma)^2\, {}^1\Sigma_g$	$-2{,}34$
$1s\sigma\, 2s\sigma\, {}^1\Sigma_u$	$-1{,}41$
$1s\sigma\, 2p\sigma\, {}^1\Sigma_u$	$-1{,}38$
$1s\sigma\, 2p\pi\, {}^1\Pi_u$	$-1{,}34$

Für die höheren Terme liegen leider keine derartigen theoretisch berechneten Daten vor. Dort benutzen wir die aus der Serienformel berechneten Werte: für den Grundzustand $E_0 = -2$ und für $\eta = 2, 3 \ldots$ $E_n = -1 - 1/n^2$, wie für zwei einzelne Atome. Der hierbei entstandene Fehler wird trotzdem nicht groß sein, weil die betreffenden Summanden gegenüber den ersten bereits weniger ins Gewicht fallen.

§ 3. Ergebnisse. Wenn man auf diese Art die zwei- und dreiquantigen Zustände mit den Heitler-Londonschen Eigenfunktionen, die höheren Zustände bis zum siebenquantigen dagegen genau so wie im Falle von zwei unendlich weit getrennten Atomen behandelt, ergibt sich für die Polarisierbarkeit in Richtung der Kernverbindungslinie:

$$\gamma_z = 6{,}14 \cdot 10^{-25}\ \text{cm}^3.$$

Für die Polarisierbarkeit senkrecht zur Kernverbindungslinie:

$$\gamma_x = \gamma_y = 8{,}49 \cdot 10^{-25}\ \text{cm}^3.$$

Es ist bemerkenswert, daß $\gamma_x > \gamma_z$ ist, ganz im Gegensatz zu Silbersteins[2]) Überlegungen auf Grund der klassischen Theorie, die allerdings

[1]) a. a. O.

[2]) Vgl. H. A. Stuart, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. X, 167, 1931.

auf H_2 wohl kaum anwendbar sind, weil die Atome zu dicht benachbart liegen, so daß man überhaupt nicht mehr von zwei getrennt induzierten Dipolen sprechen kann.

Für die mittlere Polarisierbarkeit erhält man:

$$\bar{\gamma} = \tfrac{1}{3}(2\gamma_x + \gamma_z) = 7{,}71 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3,$$

während der aus der Dispersionsformel des Wasserstoffs für unendlich lange Wellen extrapolierte experimentelle Wert[1])

$$\bar{\gamma} = 7{,}95 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3$$

ist.

Für die Anisotropie der Polarisierbarkeit erhalten wir:

$$\gamma_x - \gamma_z = 2{,}35 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Aus dem experimentell gefundenen Wert des Depolarisationsgrades der molekularen Lichtzerstreuung, dessen sicherster Wert zu $\Delta = 0{,}027$ angegeben wird[2]), folgt dagegen

$$\gamma_x - \gamma_z = 3{,}63 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Danach ist die theoretisch gefundene Anisotropie viel kleiner als die gemessene. Berücksichtigt man aber erstens, daß die Messungen des Depolarisationsgrades für H_2 wegen ihrer Schwierigkeit mit großen Fehlern behaftet sind, wie man an den Abweichungen unter den einzelnen Beobachtungen[2]) sieht, zweitens, daß die Meßfehler immer einen zu großen Depolarisationsgrad vortäuschen, und rechnet man daher mit einem (durchaus nicht unwahrscheinlichen) experimentellen Wert $\Delta = 0{,}020$, so findet man:

$$\gamma_x - \gamma_z = 3{,}03 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Hieraus und aus dem experimentellen Wert für $\bar{\gamma}$ folgt:

$$\gamma_x = 8{,}71 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3,$$
$$\gamma_z = 5{,}68 \cdot 10^{-25}\ \mathrm{cm}^3.$$

Diese gemessenen Werte unterscheiden sich von unseren theoretisch gefundenen um 2,7 bzw. 7,5%. Das liegt aber durchaus innerhalb der Unsicherheit in der Berechnung, welche durch das Störungsverfahren und andere Vernachlässigungen bedingt ist, und die wir auf etwa 10 bis 15% schätzen möchten. Damit ist aber nicht gesagt, daß die theoretischen Werte unbedingt fehlerhaft sein müßten und die gemessenen richtig, sondern

[1]) Vgl. K. L. Wolf u. K. F. Herzfeld, Handb. d. Phys. XX, 492, 1928.
[2]) Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, II. Erg.-Bd., 1. Teil, S. 88, 1931.

es könnte auch umgekehrt sein, daß der gemessene Depolarisationsgrad sogar bis zu 100% unrichtig (und zwar zu groß) ist. Eine sichere Entscheidung kann man hier nicht fällen.

Daß trotz des Näherungsverfahrens der theoretische Wert für die mittlere Polarisierbarkeit besser ist, als man von vornherein annehmen würde, und vom sehr genau gemessenen nur um 3% abweicht, liegt daran, daß sich verschiedene Fehler aufheben. Z. B. sind die im Nenner der Formel (7) stehenden Werte $E_i - E_0$ bei den höheren Summanden sicher etwas zu klein, dafür sind aber im ganzen auch eine Reihe von positiven Summanden mit einem zwar geringen Beitrag fortgelassen worden. So ist es dennoch möglich, die gute Näherung zu erhalten. Das Resultat würde noch genauer sein, wenn man die Wellengleichung des Moleküls in besserer Annäherung integrieren könnte. Prinzipiell wichtig ist jedenfalls, daß wir zu unserer recht befriedigenden Näherung nur universelle Konstanten, nämlich ε, m und h benötigt haben.

Die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Temperatur infolge von Kernschwingungen wird unter anderem in einer weiteren Mitteilung behandelt werden.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. R. Gans für sein großes Interesse und die wertvolle Hilfe bei dieser Arbeit herzlich danken.

Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu größtem Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., II. physikalisches Institut, 2. Mai 1932.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Einstein-Institut, Potsdam.)

Zum Druckeffekt beim strahlungslosen Zerfall.

Von **K. Wurm** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932.)

Es wird gezeigt, daß beim ($^1\Pi \longleftrightarrow {}^1\Sigma$)-System des AlH auch bei thermischer Anregung bei niedrigen Drucken ein Abreißen der Bandenserien infolge Prädissoziation eintritt, und deshalb vermutet, daß unter denselben Bedingungen auch in Absorption die auf prädissoziierenden Niveaus endenden Übergänge fehlen werden. Bei thermischer Anregung liegt der kritische Druck für das Abreißen der Serien bedeutend tiefer als bei Elektronenanregung (0,1 bzw. 380 mm). Weiterhin sind eine Reihe von schwächeren Schwingungsübergängen von den bekannten zwei Schwingungsstufen des oberen ($^1\Pi$)-Zustandes zu höheren Niveaus des unteren ($^1\Sigma$)-Zustandes aufgefunden worden.

Bekanntlich können bei Molekülen neben den scharfen diskreten Quantenzuständen auch mehr oder weniger unscharfe auftreten, infolgedessen dann die von diesen Niveaus ausgehenden oder dort endenden Quantenübergänge diffuse Linien hervorrufen. Die Diffusität kann sich je nach der Ausdehnung der diffusen Niveaus auf einzelne Linien einer Bande oder auch auf eine ganze Anzahl von Banden erstrecken. Solche diffuse Spektra hat man sowohl in Emission wie in Absorption beobachtet. Die Ursache der Unschärfe der Quantenniveaus ist eine Instabilität und die dadurch bedingte abnorm kurze Lebensdauer der betreffenden Zustände. Wiederum wird die Instabilität dadurch hervorgerufen, daß energetisch auf gleicher Höhe eine kontinuierliche Quantenfolge liegt, in die das Molekül infolge eines Resonanzeffektes aus der diskreten Folge heraus überzugehen vermag. Die ganze Erscheinung hat man bekanntlich mit dem Namen Prädissoziation belegt. Es hat sich gezeigt, daß die Existenz eines benachbarten kontinuierlichen Terms allein noch nicht genügt, um eine Prädissoziation hervorzurufen; es müssen für einen Übergang in die kontinuierliche Termfolge zudem eine Reihe von Auswahlbedingungen erfüllt sein, wodurch die Zahl der möglichen Fälle erheblich eingeschränkt wird.

Die diffusen Molekülspektren wurden zuerst von V. Henry[1]) und seinen Mitarbeitern beobachtet. Von Bonhoeffer und Farkas[2]) und fast gleichzeitig von Kronig wurde die Erscheinung in der richtigen Weise

[1]) V. Henry, Journ. de phys. et le Radium **3**, 181, 1932.
[2]) K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. (A) **134**, 337, 1927.

gedeutet, nachdem schon vorher Born und Franck[1]) darauf hingewiesen hatten, daß die Unschärfe der Linien mit einer Abkürzung der Lebensdauer in den betreffenden Quantenzuständen in Zusammenhang stehen müsse. Eine ausführliche, zusammenfassende Darstellung der Prädissoziation und damit verwandter Erscheinungen ist von G. Herzberg gegeben worden, worauf zur weiteren Orientierung hingewiesen sei[2]).

Bei den Prädissoziationsspektren ist nun ein eigenartiger Druckeffekt beobachtet worden, dessen Deutung noch aussteht, und zu dem die folgende Mitteilung einen Beitrag liefern soll[3]).

Nach den gemachten Beobachtungen treten die von prädissoziierenden Niveaus ausgehenden diffusen Linien bei elektrischer Anregung in Emission

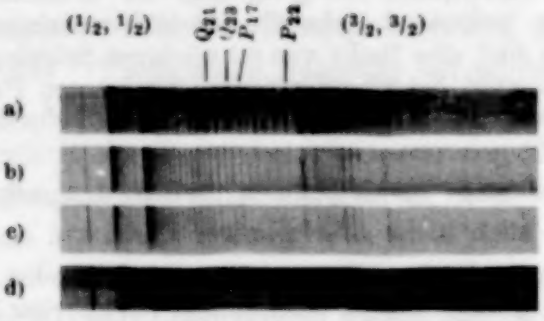


Fig. 1.
($^1/_2$, $^1/_2$)- und ($^3/_2$, $^3/_2$)-Bande des ($^1\Pi \leftrightarrow {}^1\Sigma$)-Systems des AlH bei thermischer Anregung.
a) 10 mm, b) 1 mm, c) 0,2 bis 0,5 mm und d) 0,01 bis 0,1 mm Druck[4]).

nur bei relativ hohen Drucken auf. Bei AlH fanden E. Bengtsson und R. Rydberg[5]), daß die bei niedrigen Drucken (10 bis 20 mm) fehlenden Linien bei Steigerung des Gasdruckes (Zusatzgas H_2) in der Lichtquelle (Vakuumbogen in H_2) bis zu einer Atmosphäre und darüber hinaus allmählich erscheinen. Es läßt sich beispielsweise der schroffe Abbruch bei niedrigem Druck leicht beim P-Zweig der ($^1/_2$, $^1/_2$)-Bande λ 4250 beobachten (s. Fig. 1 d). Die hinter der Abbruchstelle liegenden, bei hohem Druck erscheinenden Linien werden rasch diffuser. Die Abbruchstelle liegt bei $J = 17$ (letzte Linie normaler Intensität bei niedrigem Druck), bei $J = 22$

---

[1]) M. Born u. J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

[2]) G. Herzberg, Die Prädissoziation und verwandte Erscheinungen, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **10**, 207, 1931.

[3]) Vgl. den Bericht von G. Herzberg, S. 252.

[4]) Die auf der Aufnahme *d*) hinter der Abbruchstelle liegenden Linien rühren von Verunreinigungen im Kohlerohr her, desgleichen noch eine Reihe anderer auf der Aufnahme sichtbarer Linien.

[5]) E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1929.

haben die Linien schon eine Breite von rund 0,5 Å[1]), die Glieder oberhalb $J = 24$ sind wegen zu starker Verbreiterung nicht mehr zu beobachten. In Absorption fand L. Farkas[2]) bei niedrigen Drucken keinen Abbruch, die diffusen Linien treten auf. Jedoch sei hier im Zusammenhang mit den mitzuteilenden Beobachtungen betont, daß L. Farkas wahrscheinlich nicht unterhalb mehrerer Millimeter Gesamtdruck beobachtet hat.

Verfasser hat die fraglichen Banden, speziell die am intensivsten auftretende ($^1/_2$, $^1/_2$)-Bande bei λ 4250 auf ihr Verhalten bei verschiedenen Drucken bei thermischer Anregung im Kingschen Widerstandsofen untersucht. Die Anordnung des Ofens ist genügend genau bekannt, so daß eine nähere Beschreibung wohl überflüssig ist[3]). Es zeigt sich auch bei thermischer Anregung bei niedrigen Drucken von der Größenordnung von 0,1 mm ein plötzliches Abbrechen der Bandenserien (vgl. Fig. 1). Geht man von kleinen Drucken langsam zu höheren Drucken über, so tauchen die diffusen Linien allmählich wieder auf. Bei Drucken in der Höhe von 1 bis 2 mm ist der Serienverlauf wieder vollständig.

Die Druckangaben betreffend sei erwähnt, daß diese sich auf die Ablesungen des am Vakuumofen angebrachten McLeods beziehen. Die Drucke im Kohlerohr werden sicher etwas höher sein, jedoch wahrscheinlich nicht sehr viel, da die beiderseitig relativ weiten Öffnungen des Heizrohres die Ausbildung einer größeren Druckdifferenz nicht gestatten. Jedenfalls gilt dies für kleine Drucke, wenn das verdampfende Metall (Al) nur noch in Spuren, sozusagen als Verunreinigung vorhanden ist. Der restliche Druck im Ofen rührt im wesentlichen von dem von der Kohle bei höheren Temperaturen abgegebenen Wasserstoff her. Das Heizrohr hatte eine Länge von 20 cm und die Temperatur betrug bei den vorliegenden Versuchen in der Rohrmitte etwa 1800° C. Zur Erreichung höherer Drucke wurde bis zu 20 cm Wasserstoff als Zusatzgas benutzt, dann weiterhin für Drucke bis zu einer Atmosphäre Argon.

Es ist schon früher eingewandt worden, daß die Anregung im elektrischen Widerstandsofen nicht rein thermisch sei, da der Potentialabfall (im vorliegenden Falle 0,5 Volt pro Zentimeter) an der Rohrwand eine elektrische Anregung mit sich bringe. Die Kingschen Versuche über die Klassifikation der Spektren nach der Temperatur haben jedoch gezeigt,

---

[1]) Nach einer Messung vom Verfasser auf einer Absorptionsaufnahme großer Dispersion ($\sim$ 1,3 Å/mm).

[2]) L. Farkas, ZS. f. Phys. **70**, 733, 1931.

[3]) Siehe E. F. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin, Springer, 1927.

daß die Anregung im wesentlichen rein thermisch ist. Zur Sicherheit wurde trotzdem im vorliegenden Falle das Leuchten auch noch in einem gegen das stromführende Rohr isolierten Heizrohr beobachtet (s. Fig. 2). Es ergibt sich gegenüber dem nicht isolierten Rohr kein Unterschied.

Bei niedrigen Drucken ist das Leuchten im Rohr sehr schwach, weshalb längere Belichtungszeiten erforderlich werden, und das von den leuchtenden Rohrwänden herrührende kontinuierliche Streulicht sich dann störend bemerkbar macht. Um dieses Streulicht möglichst herabzudrücken, wurden an das Rohrende nach der Seite des Spektrographen zwei hintereinanderliegende Blenden (s. Fig. 2) eingesetzt. Als Aufnahmeapparat diente ein großes 33°-Prisma des bekannten großen Prismensatzes des Einsteininstituts. Das Prisma ist auf 3 m in Autokollimation aufgestellt und ergibt bei λ 4200 rund 6 Å/mm.

Da für Temperaturstrahlung das Kirchhoffsche Gesetz gilt, so muß man aus der Tatsache, daß unterhalb eines gewissen Druckes bei thermischer Anregung die diffusen Linien verschwinden, schließen, daß unter denselben Bedingungen die Linien auch in Absorption fehlen werden. Da der untere Zustand stabil ist, scheint dies schwer verständlich. Das Verhalten in Absorption bei geringen Drucken läßt sich beim AlH wegen der im Laboratorium nur beschränkt ausbildbaren Schichttiefen schwer prüfen.

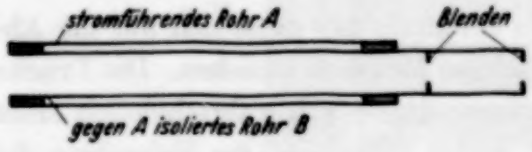


Fig. 2.

Verfasser hat darum das Sonnen- und Fleckenspektrum nach dem Auftreten der AlH-Banden untersucht. In der umkehrenden Schicht wie auch in den Flecken bestehen relativ kleine Drucke. Es scheint jedoch, als ob dieselben noch zu hoch sind, um ein Abreißen der Banden zu ermöglichen. Im Sonnenspektrum zeigt sich zwar keine Spur der Banden, im Fleckenspektrum treten sie jedoch deutlich auf. Das Maximum der Intensität liegt bei den Fleckentemperaturen gerade an der Stelle, wo die diffusen Linien einsetzen. Es zeigt sich, daß auch die diffusen Linien auftreten. Wegen der zahlreichen Überlagerungen ist zwar nur eine geringe Anzahl Linien störungsfrei zu beobachten, ihre Identifizierung scheint aber einwandfrei[1]). Sämtliche stärkeren Linien koinzidieren mit Linien im Fleckenspektrum, die sich in allen Fällen, wo keine Überlagerung vorliegt, durch verschwindenden Zeemaneffekt als Bandenlinien erkennen lassen. Von den diffusen

[1]) Vgl. eine demnächst in der ZS. f. Astrophys. erscheinende Arbeit des Verfassers.

Linien sind identifiziert aus der Bande $(^1/_2, ^1/_2)$: $R_{(18)}$, $P_{(20)}$, $P_{(22)}$, $Q_{(18)}$ und $Q_{(19)}$ und aus der Bande $(^3/_2, ^3/_2)$: $Q_{(10)}$. Sowohl $Q_{(19)}$ wie $P_{(20)}$ machen noch den Eindruck einer scharfen Linie, $P_{(22)}$ erscheint schon ganz diffus und schwach; höhere Glieder lassen sich nicht mehr erkennen[1]).

Als zuverlässigster Wert für den Druck in der umkehrenden Schicht gilt etwa die Größenordnung $1 \cdot 10^{-3}$ Atm.[2]), gleich rund 1 mm in Quecksilber. In den Fleckengebieten ist der Druck wahrscheinlich um ein Geringes höher. Ist der für den Druck angegebene Wert zuverlässig, so widerspricht das Erscheinen der diffusen Linien nicht dem oben gezogenen Schluß. Unter solchen Drucken ist ja, wie die Versuche im elektrischen Ofen zeigen, das Auftauchen der diffusen Linien auch in Emission zu erwarten[3]).

Das Verhalten der diffusen Niveaus in Absorption bei ganz niedrigen Drucken wird sich vielleicht in einem anderen Fall als dem des AlH im Laboratorium bequemer prüfen lassen. Es ist eine solche Untersuchung geplant.

Im Zusammenhang mit dem Auftreten und Verschwinden der diffusen Linien sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, die zeigt, daß neben dem Druck die Art der Anregung eine wesentliche Rolle spielt. Erregt man bei Drucken, bei denen bei Temperaturstrahlung die diffusen Linien ausgebildet sind, eine Glimmentladung in dem Heizrohr, so treten die diffusen Linien im Spektrum noch gar nicht auf. Bei Elektronenanregung sind also wesentlich höhere Drucke zum Hervorbringen der Linien notwendig als bei Temperaturanregung. Es ergibt sich dies auch beim Vergleich der Angaben von Bengtsson und Rydberg mit dem hier Mitgeteilten. Auf den bei Bengtsson und Rydberg wiedergegebenen Reproduktionen erkennt man, daß erst bei etwa 380 mm die diffusen Linien schwach auftauchen. Im elektrischen Ofen sind sie dagegen bei 1 mm schon vollständig ausgeprägt.

Zur Erklärung des Druckeffektes sind bereits verschiedene Ansichten vorgebracht worden (vgl. G. Herzberg, l. c.). Um zu einer sicheren

---

[1]) Diese Angaben lassen sich sehr bequem auf dem von dem Mt. Wilson Observatorium herausgegebenen Fleckenatlas (Sun-Spot Spectrum Map) feststellen.

[2]) Vgl. H. N. Russell, Astrophys. Journ. **70**, 11, 1929.

[3]) Man hat beim Fleckenspektrum wirklich den Eindruck, als ob die Intensitätsverteilung ähnlich sei wie bei den Spektren *b* und *c* in Fig. 1, also charakterisiert durch einen merklichen Intensitätsabfall von etwa $J = 17$ ab. Bei normaler Verteilung sollte man eigentlich infolge der Verbreiterung der Linien in Absorption eher einen scheinbaren Intensitätsanstieg (vgl. L. Farkas, l. c.) erwarten. Deutlich erkennt man, daß $P_{(17)}$ stärker als $P_{(20)}$ und $P_{(20)}$ wiederum etwas stärker als $P_{(21)}$ ist. Das Beobachtungsmaterial ist jedoch zu spärlich, um hier Sicherheit geben zu können.

Deutung kommen zu können, wird es nach obigen Beobachtungen vor allem wichtig sein, das Verhalten von Banden, deren prädissoziierender Zustand der obere Zustand ist, in Absorption bei niedrigen Drucken zu beobachten.

Der Unterschied in den kritischen Drucken für Elektronen- und thermische Anregung wird sich dadurch erklären lassen, daß man annimmt, daß der Stoß eines Elektrons für das Molekül einen stärkeren Eingriff bedeutet als der Stoß eines Moleküls oder Atoms. Der Stoß eines Elektrons führt für die prädissoziierenden Übergänge meist zum Zerfall, da das Molekül eben sehr instabil ist. Bei höheren Drucken treten nun im Bogen neben den Elektronenstößen wegen der Ausbildung einer höheren Temperatur des leuchtenden Dampfes Stöße von neutralen Molekülen und Atomen auf, die als solche weniger stark in das Gefüge des Moleküls eingreifen und die

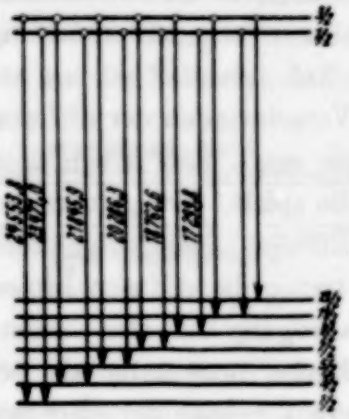


Fig. 3.

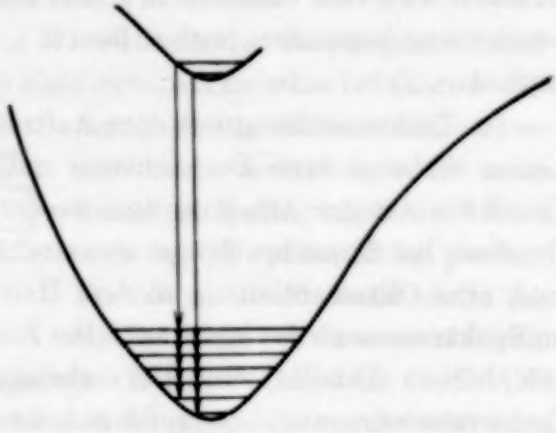


Fig. 4.

prädissoziierenden Zustände anregen, ohne das Molekül zu dissoziieren. Die von L. Farkas vorgebrachte Erklärung des ganzen Druckeffektes würde man also danach so weit heranziehen können, als es sich um das Verstehen des unterschiedlichen Verhaltens bei Elektronen- und Temperaturanregung handelt.

Bei längerer Belichtung treten im AlH-Spektrum eine Reihe weiterer Bandengruppen auf, die bisher nicht beobachtet worden sind. Neue Banden zu finden, ist hier deshalb besonders interessant, da dadurch eventuell die Art des Zerfalls im oberen Zustand festgestellt werden kann. Das Auftreten eines weiteren Schwingungsniveaus im oberen ($^1\Pi$)-Zustand würde sofort beweisen, daß ein Zerfall infolge Störung durch einen benachbarten Elektronenzustand vorliegt. Bei CaH hat Hulthén bei gesteigertem Druck über der Störungsstelle liegende Banden aufgefunden und somit gezeigt, daß Fall I (vgl. Herzberg, l. c.) der Prädissoziation vorliegt. Die neu auftretenden Banden beim AlH ergeben jedoch keine weiteren Schwingungs-

niveaus des oberen ($^1\Pi$)-Zustandes. Es sind alles Übergänge von den beiden bekannten Schwingungsniveaus des $^1\Pi$-Zustandes zu höher liegenden Niveaus des unteren $^1\Sigma$-Zustandes. Es wurde bei Drucken bis zu einer Atmosphäre beobachtet. Verfasser hat vier neue Gruppen von je zwei Banden photographiert. Jede Gruppe wird durch eine Kombination ($^1/_2$, v'), ($^3/_2$, $v''+1$) gebildet. Die beiden Banden sind stets von gleicher Intensität, was sich auf Grund des Franckschen Prinzips aus der symmetrischen Lage der Potentialkurven für den angeregten und Grundzustand verstehen läßt (vgl. Fig. 4). Bei der letzten Gruppe kann man das Umklappen der Abschattierung beobachten (Tailbanden). Im ganzen sind jetzt die im Niveauschema (Fig. 3) bezeichneten Banden beobachtet. Bei der letzten Gruppe konnte die Lage des Ursprungs des Q-Zweiges infolge des sich wieder stark bemerkbar machenden Streulichtes einerseits und weiterhin wegen der durch das Umklappen der Abschattierung entstehenden Unregelmäßigkeiten im Serienverlauf nicht einwandfrei festgestellt werden. Zudem ist in dieser Gegend (λ 6000) die Dispersion des benutzten Spektrographen ziemlich gering (20 Å/mm). Das Nichtauftreten höherer Schwingungszustände des $^1\Pi$-Zustandes spricht sehr dafür, daß wirklich keine höheren Zustände mehr existieren und darum sehr zugunsten der Tatsache, daß Fall III der Prädissoziation vorliegt. Für Fall 1c, der noch in Frage käme (vgl. G. Herzberg, l. c., S. 241, Fig. 15c), müßte man sonst die Annahme machen, daß der erste Schnittpunkt C die unteren, der zweite E dann sämtliche höher liegenden Niveaus störe, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Trägt man nach Birge[1]) die Werte ω_v gegen v auf, so ergibt sich eine schwache, positive Krümmung der $\omega_v : v$-Kurve, wie bei dem „B"-Term des Wasserstoffmoleküls. Die Krümmung ist in diesem Falle jedoch sehr gering, so daß man wird schließen können, daß der von Bengtsson aus den drei ersten Niveaus extrapolierte Wert der Dissoziationsenergie D nicht beträchtlich vom wirklichen Wert abweichen wird. Daß der Serienverlauf nicht weiter zu verfolgen ist, scheitert nicht so sehr an der Schwäche der Banden, als vielmehr an der Tatsache, daß das Streulicht nicht noch weiter abgeschwächt werden kann.

Für die liebenswürdige Überlassung von Argon bin ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zu Dank verpflichtet, desgleichen den Siemens-Planiawerken für Überlassung von Kohlerohren.

[1]) R. T. Birge, Molecular spectra, Faraday Soc., September 1930.

Das zweite Funkenspektrum des Natriums, Na III, im extremen Ultraviolett.

Von **Jonas Söderqvist** in Upsala.

(Eingegangen am 18. April 1932.)

Das Vakuumfunkenspektrum des Natriums im extremen Ultraviolett ist aufgenommen und gemessen. Auf Grund dieser Vermessung sind Kombinationen mit den Grundtermen $2s^2p^4\,{}^2P_{1,2}$ bestimmt worden. Es treten sowohl Kombinationen mit Termen mit der Grenze ^3P als auch ^1D und ^1S auf, aber die Terme mit der Grenze ^1S geben Linien mit kleiner Intensität.

In dem Spektrum von Na III sind früher nur die Kombinationen $2s^2p^5\,{}^2P - 2sp^6\,{}^2S$ bestimmt worden[1]). Mit Hilfe einer genauen Vermessung des Vakuumfunkenspektrums des Natriums werden nun ungefähr 25 Linien identifiziert.

Die Messungen. Das Spektrum des Natriums ist sowohl mit dem früher beschriebenen Spektrographen[2]), welcher Messungen starker Linien in hohen Ordnungen, die in dem Eisenspektrum auftreten, gestattet, als auch mit dem von Ekefors[3]) beschriebenen, welcher wegen der größeren Dispersion genauere Werte der Linien gibt, die nur in einer oder einigen Ordnungen vorkommen. Als Elektroden wurden 6 mm dicke Stäbe aus Achesongraphit verwendet. In einen dieser war ein 3 mm weites Loch gebohrt, welches mit metallischem Natrium gefüllt wurde. Auf solche Weise erhält man ein Spektrum, fast ohne andere Verunreinigungen als von Kohle und Sauerstoff. Das Spektrum ist auch bei Einschaltung von Selbstinduktionsspulen im Entladekreis aufgenommen, um die Klassifizierung etwas leichter und sicherer zu machen. Auch das Spektrum von Natrium in Aluminiumelektroden ist aufgenommen, aber viele Aluminiumlinien fielen mit den Natriumlinien zusammen. In dieser Weise erhält man jedoch einige Standardlinien auch unter 150 Å, wo weder Kohle noch Sauerstoff starke Linien haben.

---

[1]) B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 173, 1930; J. E. Mack u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 299, 1930.

[2]) J. Söderqvist u. B. Edlén, ZS. f. Phys. **69**, 356, 1931.

[3]) E. Ekefors, ebenda **71**, 53, 1931.

Das Spektrum Na III. In Tabelle 1 sind die gemessenen und identifizierten Linien des Na III angegeben. Die Kombinationen zwischen den $2\,p\,{}^2P$-Niveaus und den $3\,s$ samt $3\,d$-Niveaus mit den Grenzen ${}^3P$, ${}^1D$

Tabelle 1. Na III.

J	λ	ν	Kombination
5	380,107	263 084	$2\,s^2\,p^5\,{}^2P_1 - 2\,s\,p^6\,{}^2S_1$
6	378,143	264 450	$2\,s^2\,p^5\,{}^2P_2 - 2\,s\,p^6\,{}^2S_1$
2,5	268,623	372 269	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,s\,{}^2P_2$ $({}^3P)$
3	267,868	373 318	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,s\,{}^2P_1$ $({}^3P)$
4	267,642	373 633	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,s\,{}^2P_2$ $({}^3P)$
2	266,893	374 682	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,s\,{}^2P_1$ $({}^3P)$
2	251,371	397 818	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,s\,{}^2D_2$ $({}^1D)$
3	250,515	399 178	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,s\,{}^2D_{3,2}$ $({}^1D)$
1	230,593	433 665	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,s\,{}^2S_1$ $({}^1S)$
1,5	229,868	435 032	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,s\,{}^2S_1$ $({}^1S)$
2	215,671	463 669	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2D_2$ $({}^3P)$
2	215,340	464 382	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2D_3$ $({}^3P)$
1	215,042	465 025	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2D_2$ $({}^3P)$
1	215,230	464 619	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2P_1$ $({}^3P)$
2	214,868	465 402	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2P_2$ $({}^3P)$
1	214,596	465 992	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2P_1$ $({}^3P)$
2	214,235	466 777	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2P_2$ $({}^3P)$
1	203,324	491 826	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2P_1$ $({}^1D)$
1	203,282	491 927	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2P_2$ $({}^1D)$
1,5	202,760	493 194	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2P_1$ $({}^1D)$
1,5	202,720	493 291	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2P_2$ $({}^1D)$
1,5	203,050	492 490	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2D_2$ $({}^1D)$
1	202,490	493 852	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2D_2$ $({}^1D)$
2	202,184	494 599	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2D_3$ $({}^1D)$
0,5	189,346	528 134	$2\,p\,{}^2P_1 - 3\,d\,{}^2D_2$ $({}^1S)$
1	188,870	529 465	$2\,p\,{}^2P_2 - 3\,d\,{}^2D_{3,2}$ $({}^1S)$

Tabelle 2. Termtabelle Na III.

Grenze ${}^3P$		Grenze ${}^1D$		Grenze ${}^1S$	
$2\,p\,{}^2P_2$	573 633	$3\,s\,{}^2D_3$	174 455	$3\,s\,{}^2S_1$	138 602
$2\,p\,{}^2P_1$	572 269	$3\,s\,{}^2D_2$	174 451	$3\,d\,{}^2D_3$	44 168
$3\,s\,{}^2P_2$	200 000	$3\,d\,{}^2D_3$	79 034	$3\,d\,{}^2D_2$	44 135
$3\,s\,{}^2P_1$	198 951	$3\,d\,{}^2D_2$	79 780		
$3\,d\,{}^2D_3$	109 251	$3\,d\,{}^2P_2$	80 342		
$3\,d\,{}^2D_2$	108 604	$3\,d\,{}^2P_1$	80 441	$2\,s\,p^6\,{}^2S_1$	309 184
$3\,d\,{}^2P_2$	106 861				
$3\,d\,{}^2P_1$	107 645				

und ${}^1S$ sind sämtlich gefunden. Die Interkombinationen zwischen dem Dublett- und dem Quartettsystem sind schwächer und die stärksten dieser Linien kommen nur mit kleiner Intensität vor, so daß die Linien mit Sicherheit nicht identifiziert werden konnten. In solchen Fällen sind die Linien

nicht aufgenommen. In Tabelle 2 sind die Werte der Terme, die mit den Grundtermen kombiniert haben, angegeben. Der Wert des $3\,s\,^2P_2$-Niveaus ist angenommen. Die Aufspaltung zwischen den beiden $3\,s\,^2D$- (mit der Grenze ^1D) und zwischen den $3\,d\,^2D$-Termen (mit der Grenze ^1S) sind ein wenig unsicher, weil die Kombinationen $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_3\,(^1D)$ und $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_2\,(^1D)$ samt $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_3\,(^1S)$ und $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_2\,(^1S)$ nicht aufgespalten sind, aber man kann doch in diesen Fällen von den Intensitäten der Linien $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_2$ neben den der Linien $2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_3$ absehen; in dieser Weise ist ein Wert der beiden $3\,d\,^2D$-Niveaus erhalten. Eine Mitteilung der Spektren Mg IV und Al V ist in Vorbereitung.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, April 1932.

Bemerkung zur Auslösung von Elektronen aus einer negativen Sonde durch angeregte Atome oder positive Ionen.

Von **F. Lüdi** in Baden (Schweiz)

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1932.)

In einem interessanten Artikel[1]) stellen Found und Langmuir Betrachtungen über den Sondenstrom in einer Neonbogenentladung dar. Es werden Stromkurven für verschiedene Abstände der negativen Sonde von der Entladung aufgenommen. Bei reinem Diffusionsstrom müßte nach Theorie exponentieller Abfall des Sondenstromes mit zunehmendem Abstand zwischen Sonde und Entladung resultieren, also in halblogarithmischer Auftragung eine Gerade. Die Verfasser fanden nun experimentell eine Abweichung von der Geraden im Sinne eines schwächeren Abfalls. Durch eingehende Betrachtungen kamen sie zum Schluß, daß die Ursache eine *sekundäre Emission von Elektronen an der Sonde* ist, hervorgerufen durch Stöße zweiter Art, herrührend von angeregten Neonatomen; diese werden bis in die nächste Nähe der Sonde von der fast nicht absorbierten Resonanzstrahlung, welche aus der Hauptentladung kommt, gebildet. Es ist bemerkenswert, daß Kobel[2]) im Physikalischen Laboratorium der AG Brown, Boveri & Cie. Baden, schon vor längerer Zeit ganz ähnliche Versuche wie Found und Langmuir an einer *Quecksilber*bogenentladung machte, und hinsichtlich der praktischen Bedeutung der Resultate obgenannter Verfasser zu derselben Schlußweise kam wie diese, daß nämlich die Ionisation vor einer sperrenden Anode die Zündspannung des Bogens nicht herabsetzt, im Gegenteil zu der Behauptung anderer Autoren[3]). Kobel benutzte bei seinen Versuchen eine dreischenklige Röhre (Fig. 1) mit Hg-Elektroden. Von A nach B brennt ein Erregerbogen, während C als negative Sonde (sperrende Anode) figuriert, deren Abstand von der Entladung durch pneumatische Hebung oder Senkung variiert werden kann. Wenn man seine Stromkurve als Funktion des Abstandes d auf halblogarithmische Darstellung umrechnet, so bekommt man ebenfalls eine Abweichung von der Geraden nach schwächerem Abfall (Fig. 2), also durchaus eine Bestätigung der Experimente von Found und Langmuir

[1]) C. Found u. I. Langmuir, Phys. Rev. **39**, 237, 1932.

[2]) E. Kobel, Brown-Boveri-Mitteilungen Februar 1930.

[3]) J. V. Issendorf, M. Schenkel u. R. Seeliger, Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Konzern **9**, 73, 1930.

(die Abweichung von der Geraden im oberen Teil der Kurve ist bedingt durch die unbestimmten geometrischen Verhältnisse bei kleinen Abständen d).

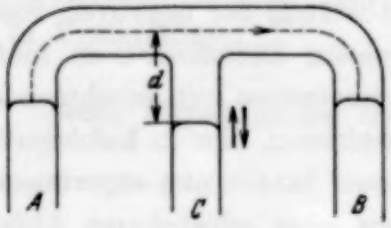


Fig. 1.

Fig. 2.

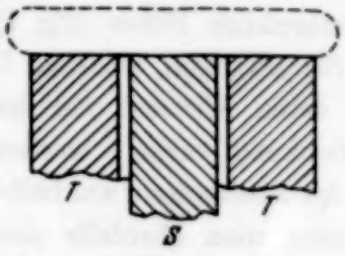


Fig. 3.

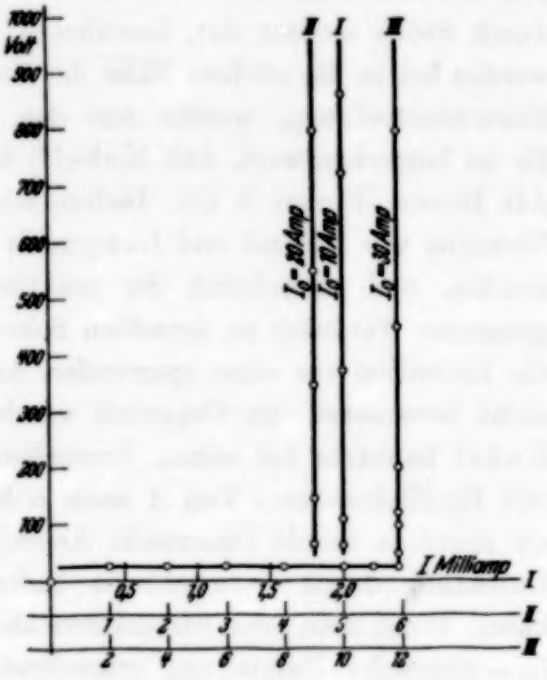


Fig. 4.

Die Anschauung der Auslösung von Sekundärelektronen durch Stöße zweiter Art, worauf diese Versuche sowie diejenigen von Oliphant[1]) hin-

[1]) M. Oliphant, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 228, 1929.

weisen, erhalten aber noch eine sehr gute Bestätigung durch eine andere Versuchsreihe. Dällenbach, Gerecke und Stoll[1]) untersuchten vor längerer Zeit nebst anderen Vorgängen an negativen Sonden in Quecksilberbogenentladungen auch die Auslösung von Elektronen aus einer Sonde durch Stoß positiver Ionen.

Um sich von Randstörungen frei zu machen, wurde die Sonde S mit einem Thomsonschen Schutzring T (Fig. 3) versehen, der auf gleichem Potential wie S war; dagegen wurde nur der Strom über S gemessen. Die Stromspannungskurven, die die Verfasser erhielten, seien hier ebenfalls wiedergegeben, Fig. 4.

Die Kurven I, II, III sind bei verschiedenen Erregerstromstärken (10, 20, 30 Amp.) aufgenommen.

Die Spannungsunabhängigkeit des Sondenstromes ließ sich bis 3000 Volt verfolgen; daraus zogen die Verfasser den Schluß, daß Ionen bis zu 3000 Voltgeschwindigkeit noch keine Elektronen auslösen. Dieser Fehlschluß ist nach den neutigen Kenntnissen über die Auslösung von Elektronen durch positive Ionen[2]) leicht verständlich. Nicht ihre kinetische Energie (Spannungsunabhängigkeit des Sondenstromes) ist maßgebend für die Auslösung der Elektronen, sondern die potentielle Energie der angeregten Atome, die sich beim Auftreffen der positiven Ionen auf die negativ geladene Sonde durch Herausziehen eines Elektrons erst bilden.

Der mit dem positiven Ionenstrom konstante Sekundärelektronenstrom ist dann eben in den Geraden I, II, III (durch eine Parallelverschiebung nach rechts) mitenthalten.

Baden, Physikalisches Laboratorium der AG Brown, Boveri & Cie., April 1932.

---

[1]) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Phys. ZS. **26**, 10, 1929.
[2]) M. Oliphant u. P. Moon, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 373, 1930.

Über die Ultraviolettdurchlässigkeit dünngeblasener Glasfenster.

Von **Hans Klumb** und **Th. Haase** in Freiburg i. Br.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1932.)

In den letzten Jahren sind an verschiedenen Stellen Fenster aus dünngeblasenem Glas oder Quarz bei Untersuchungen im Ultraviolett verwendet worden. Es handelt sich hierbei um Fenster von etwa 10 μ Dicke, die bei geeigneter Formgebung Druckunterschiede von 1 Atm. und mehr auszuhalten vermögen und infolge ihrer geringen Dicke hohe Durchlässigkeit für weite Frequenzbereiche besitzen. Sie wurden im Gebiet langwelliger Röntgenstrahlen verwendet von Davis, für Kathodenstrahlfenster beschrieben von Slack[1]). Slack gab bereits die druckfeste Form der dünnen Fenster an (s. Fig. 1). Für Ultraviolettlichtquellen verwendete Sonkin[2]) solche Fenster und zeigte, daß 10 μ dicke Fenster aus Pyrexglas noch bei 1850 Å eine merkliche Durchlässigkeit besitzen. Verwendet wurden die Fenster ferner bei den Untersuchungen von Schmidt-Ott[3]), der dünne Quarzfenster im Schumannultraviolett bis 1490 Å verwendete, und Kessel[4]). Der eine von uns verwendete solche Fenster seit mehreren Jahren bei der Konstruktion von lichtelektrischen Zellen und Thermosäulen. Auf seine Anregung hat sie Bohmke[5]) bei seinen Messungen an lichtelektrischen Zellen verwendet und beschrieben.

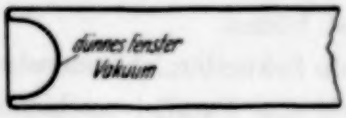


Fig. 1.

Die Tatsache, daß nach Sonkin Pyrex, also ein an sich nicht ultraviolettdurchlässiges Glas, in Schichten von etwa 10 μ hinsichtlich seiner Durchlässigkeit bis 1850 Å abwärts mit der Durchlässigkeit einer amorphen Quarzplatte von 1 mm Stärke vergleichbar ist, läßt es wünschenswert erscheinen, die Durchlässigkeit verschiedener Glassorten in dünner Schicht eingehend zu untersuchen. Darüber hinaus erschien es uns wünschenswert, die Durchlässigkeit im Ultraviolett für verschiedene Wellenlängen quanti-

---

[1]) C. M. Slack, Journ. Opt. Soc. Amer. **18**, 123—126, 1929.
[2]) S. Sonkin, ebenda **19**, 65, 1929.
[3]) H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 724, 1931.
[4]) H. Kessel, ZS. f. Phys. **70**, 618, 1931.
[5]) Bohmke, Ann. d. Phys. **10**, 586, 1931.

tativ zu bestimmen. Bisher liegen als quantitative Messungen an dünnen Schichten nur die Messungen von Füchtbauer[1]) an Uviolglas vor.

Meßmethoden. Es wurden Glaskugeln von geringer Wandstärke geblasen. Sie wurden zerschlagen und einzelne brauchbare Stücke zur Messung ausgesucht. Die Dicke der Blättchen wurde mit dem Zeissschen Dickenmesser bestimmt und aus mehreren Messungen an verschiedenen Stellen eine mittlere Dicke ausgerechnet. Die Messung ist wegen der ungleichmäßigen Dicke unterhalb 10 μ auf etwa 15% genau, oberhalb 10 μ beträgt der Fehler etwa 10%, was für den hier angestrebten Zweck genügt. Absorptionsspektren wurden aufgenommen mit einem kleinen Quarzspektrographen und Quarzquecksilberlampe als Lichtquelle. Für die quantitativen Messungen der Durchlässigkeit bei 2537, 2900 und 3100 wurde ein Doppelmonochromator mit Quarzoptik verwendet, den wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken, in Verbindung mit einer geeichten Zinkphotozelle. Untersucht wurden folgende Glassorten: Gundlach-Geräteglas, Fischer-Geräteglas, Fischer-Röntgenglas, Uviolglas, Jenaer Geräteglas, Jenaer 16^{III}, Duranglas, Supremax (von Schott & Gen.) und Siborglas (französisches Glas).

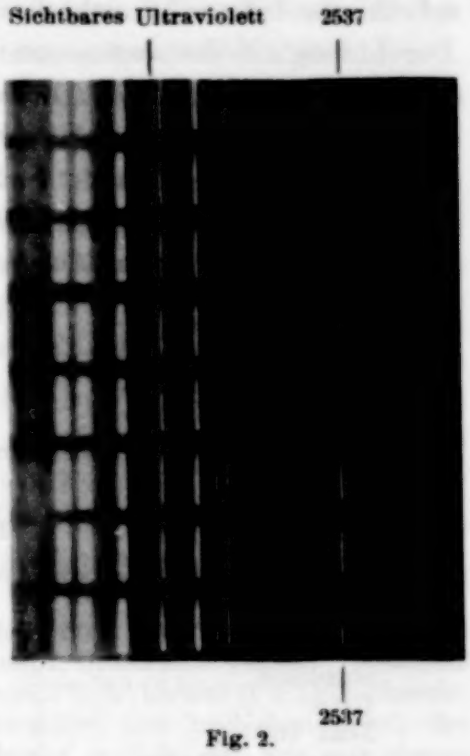


Fig. 2.

Absorptionsspektren. Einen qualitativen Überblick über die Durchlässigkeitseigenschaften dieser Glassorten zeigen einige Spektralaufnahmen (Fig. 2), für die Glasblättchen möglichst gleichartiger Dicke verwendet wurden. Man kann aus diesen Aufnahmen entnehmen, daß für die Konstruktion durchlässiger Fenster besonders günstig sind die Gläser Uviol, Jena 16^{III}, Sibor und Supremax; dagegen scheint das Fischer-Röntgenglas unterhalb 3000 Å selbst in dünnen Schichten außerordentlich stark zu absorbieren. Die Feststellung der geeigneten Glassorten ist deshalb von Bedeutung, weil Sibor, Supremax und Duran sehr temperaturbeständige Gläser sind. Technisch stark belastete Glasapparate können demnach ganz aus diesen Materialien hergestellt und mit dünnen Fenstern

[1]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 208, 1923.

versehen werden, ohne daß es nötig ist, einen — meist etwas gefährdeten — Übergang von Hartglas auf Quarz oder Uviolglas einzusetzen.

Die Messung der Durchlässigkeit. Die Durchlässigkeitsmessungen vollzogen sich in der Weise, daß die Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Glasdicke aufgenommen wurde zwischen 10 und 100 μ. Die Messungen wurden ausgeführt für die Linie 2537, eine Liniengruppe bei 2900 und die starken Linien bei 3100. In dieser Weise erhielt man für jede Glassorte drei Kurven, aus denen die Durchlässigkeitswerte für die Schichtdicke von 30 μ entnommen und in Form der Tabelle 1 zusammengestellt wurden. Bei den Betrachtungen der Durchlässigkeitswerte der dünnsten Schichten fällt auf, daß die Durchlässigkeit ungewöhnlich hohe Beträge annimmt, was deshalb noch besonders erstaunlich ist, weil wir die reflektierte Intensität nicht besonders berücksichtigt, sondern mit in die Durchlässigkeit hereingenommen haben. Doch liegen gerade bei den dünnsten Schichten möglicherweise ähnliche Erscheinungen vor, wie sie von M. Czerny bei der Ultrarotdurchlässigkeit dünner Schichten beobachtet wurden[1]). Jedenfalls zeigen die Messungen, daß man sehr wohl sehr dünne Glasfenster herstellen kann, deren Durchlässigkeit oberhalb 2000 Å der eines guten Quarzfensters gleichkommt. Als beste Gläser ergeben sich Uviol, Jena 16^{III}, Supremax und Sibor, mit einer Durchlässigkeit von etwa 85%, wenn die Fensterdicke unter 15 μ bleibt[2]).

Tabelle I.

Glassorte	Durchlässigkeit bei 30 μ Dicke für		
	λ = 2537 Å %	λ = 2900 Å %	λ = 3100 Å %
Fischer	60	69	85
Fischer-Röntgen	~ 0	~ 0	13
Gundlach	20	20	84
Uviol	84	85	86
Jena 16^{III}	84	87	87
Jenaer Geräteglas	70	73	86
Duran	65	68	87
Supremax	80	84	85
Sibor	80	84	87

[1]) ZS. f. Phys. **65**, 612, 1930.

[2]) *Nachtrag.* Zu der hohen Durchlässigkeit der Uviolschichten ist noch folgendes zu bemerken: Die Messungen wurden an Schichten ausgeführt, die nur kurze Zeit der Ultraviolettbestrahlung ausgesetzt gewesen waren. Will man Uviolfenster z. B. bei Bestrahlungsgeräten längere Zeit verwenden, so muß berücksichtigt werden, nach Messungen von Rüttenauer, daß die Ultraviolettdurchlässigkeit von Uviolgläsern nach 30stündiger Bestrahlung je nach

Die Festigkeit der Fenster. Es erscheint zweckmäßig, einige Betrachtungen über die Festigkeit solcher dünner Fenster anzuschließen und einige Versuche mitzuteilen. Die Prüfung der Dicke eines solchen dünngeblasenen Fensters durch Beobachtung der Interferenzstreifen, die von M. Czerny[1]) allgemein und von Kessel für dünngeblasene Glasfenster angegeben worden ist, zeigt, daß die Dicke der Fenster an verschiedenen Stellen verschieden stark ist, daß vor allem die Schichtdicke nach den Fensterrändern keilförmig zunimmt. Jede Festigkeitsbetrachtung muß daher sehr schematisch durchgeführt werden, viel Vernachlässigungen machen und diese Vernachlässigungen durch Erhöhung der Sicherheitsfaktoren auszugleichen suchen.

Die Bestimmung der Schichtdicke. Die Messung der Schichtdicke ist im allgemeinen ohne Beschädigung der Schicht mit mechanischen Hilfsmitteln nicht möglich. Man wird daher vorwiegend Interferenzmethoden verwenden, wie sie von M. Czerny (l. c.) angegeben worden sind.

Einfacher, daher vom Handwerker verwendbar, aber zugleich auch viel roher ist folgende Faustregel. Man beobachtet durch das Fenster hindurch eine Natriumflamme. Dann treten im Fenster die hellen und dunklen Interferenzstreifen auf. Beträgt der Abstand zweier dunkler Streifen mit bloßem Auge geschätzt $1^1/_2$ mm, so kann man annehmen, daß die Schicht eine Dicke von rund $10\,\mu$ besitzt.

Die Zerreißfestigkeit. Der maximale Radius r, den ein Fenster von gegebener Dicke d beim äußeren Überdruck von 1 Atm. haben darf, ist gegeben durch die Beziehung $r = d \cdot Kz$, wobei r und d in Zentimeter zu messen sind. Kz ist die Zerreißfestigkeit des Materials. Die Zerreißfestigkeit Kz eines Glases, die im Mittel mit etwa 600 kg/cm^2 angegeben werden kann[2]), ist abhängig von der Dicke des Materials[3]), von der Temperatur[4]),

---

der Glasart um 15 bis 68% zurückgeht. Hierdurch kann der Vorsprung, den Uviolglas vor anderen Gläsern zu haben scheint, illusorisch werden. Während unsere Messungen über Uviolglas mit denen von Füchtbauer (l. c.) gut übereinstimmen, besteht eine große Diskrepanz zwischen uns und dem Wert, den Bohmke (l. c.) angibt. Wir führen dies darauf zurück, daß wir mit ebenen Blättchen, Bohmke mit kugeligen Fenstern gearbeitet hat, so daß bei ihm größere Reflexionsverluste auftreten können, die eine verringerte durchgelassene Intensität ergeben. Genaue Messungen über das Reflexionsvermögen der Gläser im Ultraviolett sind in Vorbereitung.

[1]) ZS. f. Phys. **44**, 420, 1927.

[2]) Hermann Thiene, Glas. Jena, Gustav Fischer, 1931; A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. **51**, 697, 1894; G. Gehlhoff u. M. Thomas, ZS. f. techn. Phys. **7**, 105, 1926.

[3]) A. A. Griffith, Trans. Roy. Soc. (A) **211**, 163, 1921.

[4]) K. H. Müller, ZS. f. Phys. **69**, 452, 1931; H. Kamerling Onnes u. C. Braak, Comm. Leiden 1908, Nr. 106, S. 3.

vom Spannungszustand des Glases und, nach Messungen von Grenel und Graf, von der Dauer der Belastung. Berücksichtigt man alle diese Faktoren, soweit die vorliegenden Messungen bzw. geeignete Extrapolationen es zulassen, so ergibt sich, daß die zulässige Festigkeit des Glases, mit der bei 10 μ Dicke im Mittel gerechnet werden darf, 1500 kg/cm^2 ist. Hierbei sind Temperaturerhöhungen bis 300° zugelassen. Durch Einsetzen dieser Zahlen in die gegebene Formel gelangt man zu einem maximal möglichen Fensterdurchmesser von 30 mm bei 10 μ Dicke. Es muß bemerkt werden, daß die Festigkeit des Glases in sehr hohem Maße von der Oberflächenbehandlung abhängig ist, ein Umstand, den wir hier nicht berücksichtigt haben, weil die Oberflächenbeschaffenheit der geblasenen Fenster im allgemeinen die gleiche sein wird. Will man aber die Fenster durch Anätzen mit Flußsäure dünner machen, ein Verfahren, das besonders für Fenster mit größerem Durchmesser vorteilhaft verwendet wird, so gelten die hier genannten Zahlen nicht mehr, es hat vielmehr den Anschein, daß nach C. Brodmann dann etwas höhere Festigkeitswerte gewählt werden können, so daß man dann mit 2000 kg/cm^2 zulässiger Beanspruchung rechnen darf. Wird das Fenster bei nur Zimmertemperatur verwendet, so kann die zulässige Festigkeit bis auf 4000 kg/cm^2 ansteigen. So roh diese Betrachtung ist, scheint sie doch brauchbare Anhaltspunkte zu geben. Es ergibt sich für ein 60 μ dickes Fenster bei Zimmertemperatur nach unserer Rechnung ein zulässiger maximaler Durchmesser von 80 mm. Ein in diesen Dimensionen hergestelltes Fenster hielt wirklich dem Atmosphärendruck stand, trotzdem es während des Zerreißversuchs durch Klopfen und Schütteln zusätzlich beansprucht wurde. Ein Fenster dieser Dimension besitzt in Uviolglas eine Durchlässigkeit von 85%, so daß aus diesen Betrachtungen folgt, daß man sehr wohl in der Lage ist, Fenster relativ großen Durchmessers bei hinreichender Ultraviolettdurchlässigkeit für Lichtquellen, Thermosäulen, Photozellen und Absorptionströge zu verwenden. Diese Überlegungen gelten nicht für dünne Quarzfenster, da deren Festigkeitseigenschaften infolge der starken Lufteinschlüsse im Material zu wenig definiert sind.

Die Gasdurchlässigkeit dünner Fenster. Wir haben solche dünnen Fenster an Alkaliphotozellen von etwa 10 cm^3 Inhalt mit Edelgasfüllung angesetzt und haben diese Zellen seit 3 Jahren in Benutzung. Ein Eindringen von Sauerstoff, auch in geringsten Spuren, würde sich sofort in einer Änderung der Zellempfindlichkeit bemerkbar machen. Wir haben in dieser langen Beobachtungszeit keine solche Änderung beobachtet und schließen daraus, daß die dünnen Fenster selbst für einen abgeschmolzenen Apparat hinreichend gasdicht sind. Aus diesen unseren Beobachtungen scheint mir zu

folgen, daß dünngeblasene Fenster im Gebiet des medizinisch wirksamen Ultraviolett auch bei großen Durchmessern sehr wohl Quarzfenster zu ersetzen vermögen.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten. Die hier beschriebenen Fenster lassen eine weitere Verwendung zu, nämlich als Vakuumventile von großer lichter Weite an Stelle der bis heute verwendeten sogenannten Schlagerventile, bei welchen unter Vakuum durch magnetische Verschiebungen eines Eisenstückes eine Spitze abgebrochen oder eine kleine Glaskugel zertrümmert wird. Diese Zertrümmerung ist oft nicht ganz einfach. Überdies ist die lichte Weite der entstehenden Öffnung recht klein. Legt man dagegen in die unter Vakuum zu öffnende Leitung ein dünnes Fenster (s. Fig. 3), so kann diese durch sehr geringe Kräfte zerschlagen werden und gibt eine große Öffnung frei.

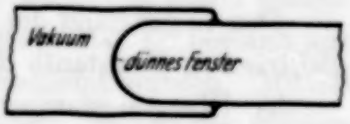


Fig. 3.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur.

Von **V. Fréedericksz** und **G. Michailow** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1932.)

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet die Messung der piezoelektrischen Konstante d_{11} bei Quarz, möglichst in der Nähe von 573° C — der Übergangstemperatur von Quarz aus dem trigonalen System in das hexagonale; im letzten Falle weist Quarz keinen Piezoeffekt auf.

Die Arbeit von A. Andreeff, V. Fréedericksz und I. Kazarnowsky[1]) stellte sich dasselbe Ziel, wobei die Messungen von d_{11} mittels der Methode der elektrischen Schwingungen ausgeführt wurden. Den Verfassern der erwähnten Arbeit gelang es, die piezoelektrische Konstante bis zur Temperatur 500° C zu messen. Bei der Erreichung dieser Temperatur nahm die piezoelektrische Konstante im Vergleich mit der Zimmertemperatur nur um 17% ab; aber auch diese Abnahme hängt wahrscheinlich von der ungenügenden Genauigkeit der Messungen ab. In unseren neuen Untersuchungen gelang es uns, zu zeigen, daß ein solcher Fehler infolge der Änderung der Dicke der Luftschicht zwischen einer der Elektroden und der Quarzplatte mit steigender Temperatur auftreten kann. Immerhin hat diese Arbeit gezeigt, daß d_{11} sich mit steigender Temperatur jedenfalls nur schwach ändert. G. Dawson[2]), der sich einer elektrostatischen Methode bediente, hat schon bei der Temperatur 400° C eine wesentliche Verminderung des Piezoeffektes beobachtet. In der Arbeit von Schulwas-Sorokina[3]) wurde gezeigt, daß die Messung des Piezoeffektes bei höheren Temperaturen mittels der statischen Methode infolge der Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit beim Quarz mit der Temperatur unmöglich wird.

Qualitative Beobachtungen des Piezoeffektes bei hohen Temperaturen waren von A. Perrier[4]) ausgeführt, der die elektrostatische Kompensationsmethode verwendete; es gelang ihm, in der Nähe der Übergangstemperatur einen Piezoeffekt zu beobachten.

---

[1]) A. Andreeff, V. Fréedericksz u. I. Kazarnowsky, ZS. f. Phys. **54**, 477, 1929.

[2]) L. H. Dawson, Phys. Rev. **29**, 532, 1927.

[3]) R. Schulwas-Sorokina, ZS. d. pyhs.-chem. Ges. USSR, T. phys. B. **61**, Heft 5, 1929.

[4]) A. Perrier, ZS. f. Phys. **58**, 805, 1929.

Versuchsanordnung. Das Schema der Versuchsanordnung ist in Fig. 1 angegeben. G_1 und G_2 sind zwei Röhrensender. U_1 ein Hochfrequenzverstärker mit zwei Röhren mit abgeschirmten Anoden. Das Milliamperemeter mA an den Klemmen der zweiten Röhre des Verstärkers kontrolliert den verstärkten Strom. R ist ein Resonatorkreis mit der Quarzplatte Q, der Kopplungsspule L und der veränderlichen Kapazität C_g. V ist ein Röhrenvoltmeter, das die Spannung an den Belegungen der Quarzplatte mißt. Die Schwebungsfrequenz der beiden Sender wurde mit einem Saitenfrequenzmesser F gemessen. Die veränderliche Kapazität C_g bestand aus drei einzelnen Kondensatoren, die sorgfältig abgeschirmt wurden. Mittels der ersten konnte man die Frequenz grob verändern, mittels der zweiten mit einer Genauigkeit bis auf 20 bis 30 Schwingungen feststellen und mittels

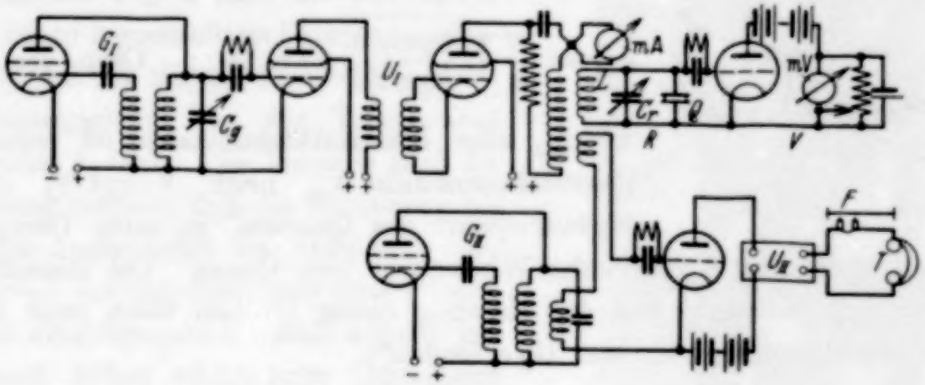


Fig. 1.

der dritten mit einer Genauigkeit von einer Schwingung. Die Stabilität der Frequenz betrug 10^{-4}%. Eine solche Stabilität konnte man während einiger Stunden aufrechterhalten, was die Aufnahme einer im Laufe der Zeit unveränderlichen Resonanzkurve der Quarzplatte ermöglichte; zur Aufnahme der Resonanzkurve diente ein drehbarer Arm des Kondensators C_g. Jeder Kreis hatte seine eigene Batterie. Das Vorhandensein von U_1 gestattete eine sehr schwache Kopplung des Resonatorkreises mit dem Sender zu verwenden, wodurch die große Stabilität der Frequenz erreicht wurde. Jeder Kreis und auch die Senderbatterie wurden abgeschirmt.

Methode. Die Fig. 2 veranschaulicht die untersuchte Quarzplatte; Z ist die Richtung der optischen Achse (auch der dreizähligen Symmetrieachse), X diejenige der elektrischen Achse (einer der zweizähligen Symmetrieachsen) und Y die Richtung, in der die Schwingungen angeregt wurden. Nachdem G_1 mit Hilfe des ersten der drei Kondensatoren, die die veränderliche Kapazität C_g bilden, auf die Frequenz der Quarzschwingungen

annähernd abgestimmt war, wurden zunächst die Quarzschwingungen aus dem charakteristischen Klingen im Telephon im Resonatorkreis nachgewiesen. Ferner wurde das Röhrenvoltmeter eingeschaltet und der Resonatorkreis auf die Frequenz von Quarz abgestimmt; danach wurde die Frequenz durch den zweiten und dritten Kondensator in der veränderlichen Kapazität C_g geändert und die Dyeschen[1]) Kurven aufgenommen.

In der Arbeit von Vigoureux[2]) und Kobzareff[3]) ist die Formel für die piezoelektrische Konstante d_{11} abgeleitet, die deren Ermittlung durch die Messung der Dämpfung des Quarzes und des Kreises und die Berechnung des äquivalenten Widerstandes bei Quarz im Augenblick der Resonanz gestattet. Für die Längenschwingungen (längs der y-Achse) haben wir

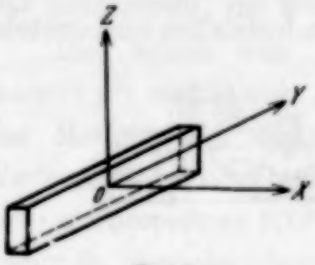


Fig. 2.

$$d_{11} = \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{\varphi_2 s_{11} X}{R_q \omega Y Z}} \text{ (cm, Amp., Ohm, sec)}, \quad (1)$$

wo s_{11} eine Elastizitätskonstante ist [einer der Elastizitätsmoduln s_{ik} nach Voigt[4])], ω die Eigenfrequenz des Quarzes, φ_2 seine Dämpfung, R_q der äquivalente elektrische Widerstand von Quarz. Die Einzelheiten über die Berechnung und die Messung dieser Größen kann man in der schon erwähnten Arbeit von Dye finden[4]).

Vorläufige Messungen. In der Tabelle 1 sind die Messungen bei Zimmertemperatur angegeben. Zweck dieser Messungen war, die Zuverlässigkeit der Versuchsanordnung zu kontrollieren, den Wert von d_{11} bei Zimmertemperatur zu finden und die Meßgenauigkeit zu bestimmen.

Tabelle 1.

$X = 0{,}075$ cm, $Y = 1{,}0$ cm, $Z = 0{,}15$ cm, $\omega = 8{,}48 \cdot 10^5$, $t = 16^0$ C.

φ_1	$\varphi_2 \cdot 10^4$	R_q	$d_{11} \cdot 10^{10}$
0,0352	1,05	14 000	1,88
0,0361	1,08	15 100	1,83
0,0347	1,30	18 000	1,84
0,0417	0,83	17 200	1,82
0,0311	0,94	12 580	1,87
0,0330	1,22	17 350	1,82

[1]) D. W. Dye, Proc. Phys. Soc. **38**, 399, 1926.
[2]) P. Vigoureux, Phil. Mag. **6**, 1140, 1927.
[3]) I. Kobzarew, ZS. d. Phys. Ges. USSR. **6**, Heft 2, 1929.
[4]) W. Voigt, Kristallphysik. Leipzig, Teubner, 1928.

Ferner wurde die Wirkung der Luftschicht zwischen Elektrode und Kristall bestimmt; der Kristall lag auf der unteren Elektrode und berührte sie mit einer Fläche, die der Ebene YZ parallel ist. Zwischen der entgegengesetzten Fläche und der oberen Elektrode blieb ein freier Luftraum — eine Luftschicht. Bei Fehlen der letzteren war die Reibung zwischen Platte und Elektrode groß genug, um die Schwingungen der Platte zu verhindern.

Die Formel (1) setzt voraus, daß es keine Luftschicht gibt oder daß sie sehr klein ist; wir haben gefunden, daß ihre Zunahme bis 0,08 mm keinen Einfluß auf den nach der Formel (1) berechneten Wert von d_{11} hat; diesen Umstand benutzten wir zur Herstellung der Elektroden, wenn der Quarz im Ofen erwärmt werden sollte.

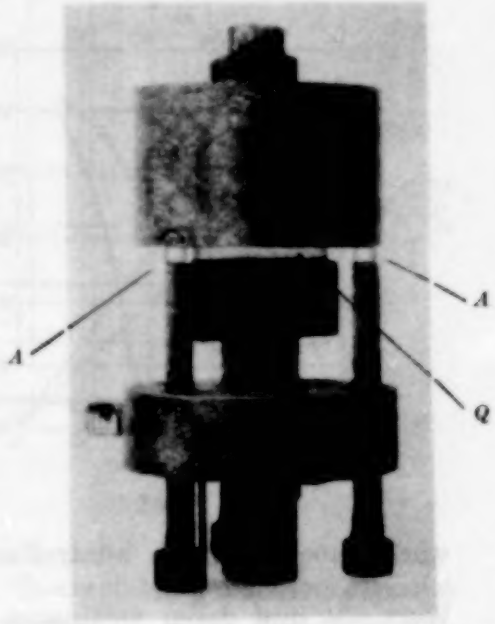


Fig. 3. A isolierende Quarzkugelchen. Q Oszillierende Quarzplatte.

Auf der Fig. 3 sind die aus einem Stück Stahl hergestellten Elektroden dargestellt, die wir bei der Messung von d_{11} in Abhängigkeit von der Temperatur verwendet haben. Der Versuch und die Rechnung zeigten, daß die Erhitzung bis 550° die Luftschicht um 0,01 mm verminderte; der im Ofen mit dieser Luftschicht eingebrachte Kristall konnte bei 550° und höher nicht zum Schwingen gebracht werden, woraus sich ergab, daß der Kristall eingeklemmt war. Aus diesen Versuchen folgt, daß zwischen dem Quarz und der oberen Elektrode eine Luftschicht von der Größe zwischen 0,01 und 0,08 vorgesehen werden muß. In Fig. 4 ist die Änderung der Wellenlänge von Quarz mit der Temperatur angegeben. Aus der Kurve folgt, daß bei der Temperatur 550° C die Änderung der Temperatur um 1° die Frequenz des Quarzes um 800 bis 1000 Schwingungen ändert. Die Breite der Resonanzkurve von Quarz beträgt 40 bis 80 Schwingungen. Für Punkte oberhalb 500° ist eine Temperaturkonstanz von der Größenordnung 0,001° C erforderlich. Diese Konstanz wurde für die Zeitdauer von 15 bis 20 Minuten durch einen Thermoregulator erhalten, den uns P. G. Strelkow freundlich für unsere Arbeit geliehen hat. Die Beschreibung kann man in der Zeitschrift für theoretische und experimentelle Physik USSR **5**, 231, 1931 finden.

Die Temperatur wurde mit einer Eisen-Konstantan-Thermosäule mit einer Genauigkeit von 0,5% gemessen.

Der Genauigkeitsgrad der Bestimmung des Wertes d_{11} bei hohen Temperaturen kann aus der Fig. 5 geschätzt werden. Hier sind die Resonanzkurven bei $t = 526$ und 568^0 angegeben. Die Messungen wurden anfangs in der Richtung der Frequenzzunahme vorgenommen und sodann in der entgegengesetzten Richtung der Frequenzverminderung. Wenn die in beiden Fällen erhaltenen Resonanzkurven zusammenfallen, so zeigt das, daß die Temperatur des Ofens während des Versuchs unverändert geblieben war, und daß die Kurven auf die Bestimmung der Dämpfung φ_2 im Quarz nach dem Dyeschen Verfahren anwendbar sind. Letzterer Umstand

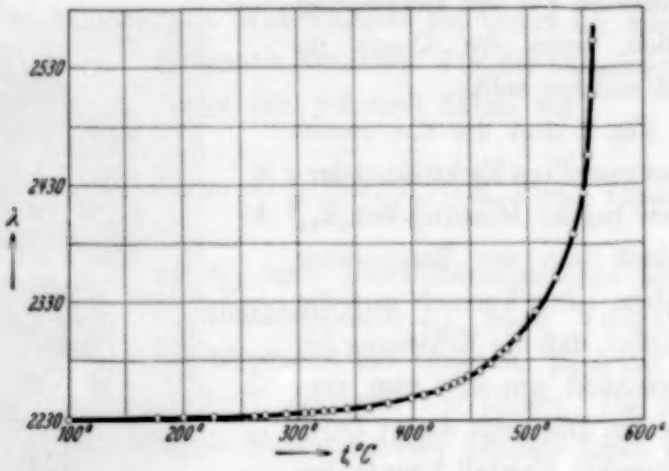


Fig. 4.

wurde noch dadurch kontrolliert, daß die Punkte, deren Abszissen den Wert $\frac{1}{\Delta n}$ und deren Ordinaten den Wert $\sqrt{\frac{1-\sigma_1^2}{\sigma_1^2-\sigma_m^2}}$ haben und die zur Bestimmung von φ_2 dienen, auf einer durch den Koordinatenanfang gezogenen Geraden liegen müssen. Δn bedeutet dabei den Abstand von der Resonanzfrequenz n, σ_1 und σ_m die Verhältnisse der Stromstärken in der Quarzplatte bei den Frequenzen $n + \Delta n$ bzw. n zu der Stromstärke bei der Abwesenheit von Resonanz in der Quarzplatte[1]). Wir sehen, daß dies tatsächlich zutrifft.

Da eine gute Konstanz der Temperatur erforderlich ist, so ist es unmöglich, die Beobachtungen für verschiedene Temperaturen während eines kurzen Zeitintervalls auszuführen. Bei hohen Temperaturen konnte man an einem Tage nicht mehr als einen Wert von d_{11} durchmessen. Zwischen zwei Beobachtungen für zwei verschiedene Temperaturen wurde die Quarzplatte auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei manchmal auch die ganze

[1]) Siehe Dye, l. c.

Versuchsanordnung auseinandergenommen wurde. Zu Beginn unserer Messungen wurde dabei mehrmals geprüft, ob die Quarzplatte auf den ursprünglichen Wert der Konstante d_{11} zurückkehrte oder nicht.

Manche der in der Tabelle 1 angeführten Werte wurden außer bei Zimmertemperatur auch nach einer Erwärmung bis zur Temperatur 575° und höher erhalten. Die Dämpfung des Quarzes φ_2 bleibt bei Wiederholung der Messung nur der Größenordnung nach ungeändert, was zu erwarten war, weil φ_2 nicht für die inneren Verluste im Quarz charakteristisch ist, sondern hauptsächlich für die äußeren Verluste, die von der zufälligen Lage des Quarzes auf der Unterlage abhängen. Die Kleinheit des Wertes desjenigen Teiles von φ_2, der durch die inneren Verluste im Quarz bedingt ist, macht es wahrscheinlich, daß auch bei höheren Temperaturen die Größenordnung von φ_2 konstant bleiben muß, was, wie unten gezeigt wird, tatsächlich der Fall ist.

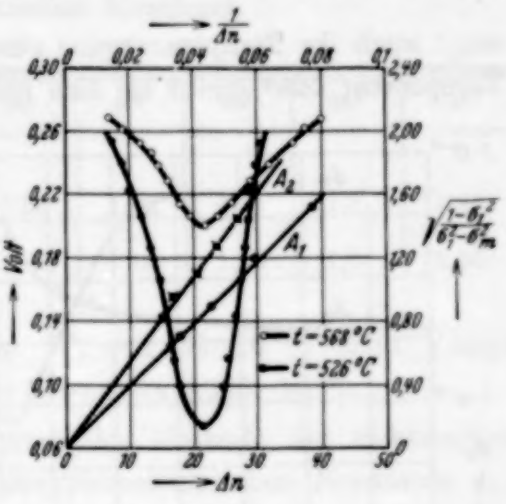


Fig. 5.

Die Konstante φ_1 der Dämpfung des Resonanzkreises R (s. Fig. 1) ist zur Berechnung des äquivalenten Widerstandes R_q nötig[1]). Aus den vorläufigen Versuchen folgt auch, daß der mittels der Schwingfrequenz der Quarzplatte gemessene Elastizitätsmodul gleich $1{,}291 \cdot 10^{-5}$ ist. Nach Voigt ist er in denselben Einheiten gleich $1{,}273 \cdot 10^{-5}$.

Beobachtungsergebnisse. In Tabelle 2 und in Fig. 6 sind die Beobachtungsergebnisse mitgeteilt. In der Tabelle sind im Temperaturgebiet 150 bis 568° die Werte des Dämpfungskoeffizienten φ_2 der piezoelektrischen Konstante d_{11} und des Elastizitätsmoduls S_{11} angegeben. In der Fig. 6 ist die Änderung der beiden letzten Größen mit der Temperatur dargestellt. Für Temperaturen unterhalb 150° sind die Werte von d_{11} und s_{11}, obgleich sie auch bestimmt wurden, in der Tabelle nicht aufgeführt, weil die Änderungen der beobachteten Werte bei diesen Temperaturen, verglichen mit denen bei Zimmertemperatur, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Was die gemessene Dämpfung anbetrifft, so hängt sie hauptsächlich, wie schon erwähnt, von der Lage der Quarzplatte auf der Unterlage ab; darum

[1]) Siehe Dye, l. c.

Tabelle 2.

t °C	$\varphi_2 \cdot 10^4$	$s_{11} \cdot 10^5$	$d_{11} \cdot 10^{10}$	t °C	$\varphi_2 \cdot 10^4$	$s_{11} \cdot 10^5$	$d_{11} \cdot 10^{10}$
150	1,71	1,291	1,85	446	0,451	1,333	1,77
200	1,93	1,293	1,85	470	1,38	1,357	1,78
204	1,76	1,292	1,89	502	1,41	1,395	1,74
220	1,61	1,295	1,85	514	0,725	1,410	1,43
246	1,46	1,296	1,90	526	0,323	1,448	1,28
292	1,36	1,296	1,83	540	0,417	1,484	1,13
300	1,83	1,298	1,85	552	0,72	1,540	1,09
380	2,11	1,302	1,88	568	1,27	1,751	0,94
420	0,594	1,322	1,85				

trägt auch ihr Temperaturgang einen ganz zufälligen Charakter. Bei der Temperatur 526° ergibt sie sich zufällig um sechsmal kleiner als bei der Temperatur 200°. Bei den Temperaturen oberhalb 568° ist sie nicht höher als bei Zimmertemperatur.

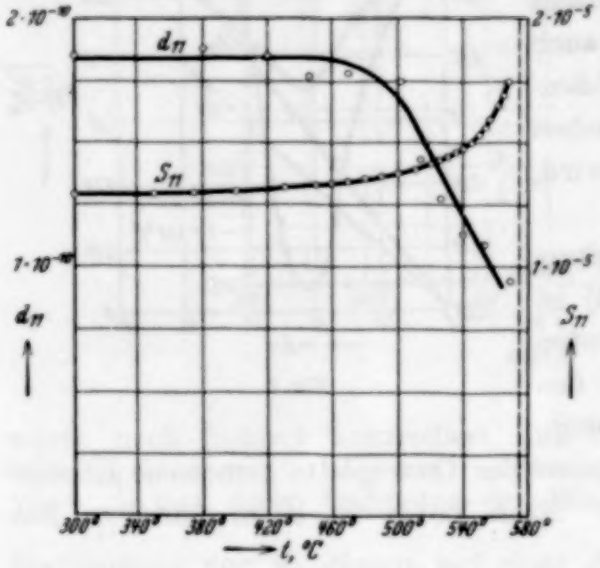


Fig. 6.

Ein Verschwinden des charakteristischen Klingens beim Drehen des Kondensators C_g haben wir bei der Temperatur 573° beobachtet; Verschwinden des Klingens bei Erhöhung der Temperatur und sein Wiedererscheinen mit deren Abnahme geschieht in einem sehr kleinen Temperaturintervall, dessen genaue Grenzen infolge der Trägheit der ganzen thermometrischen Anordnung ziemlich schwer festzustellen sind. Jedenfalls ist dies Intervall kleiner als 0,25° C. Unter der Voraussetzung, daß das Verschwinden des Klingens dem Übergang aus der α-Modifikation in die β-Modifikation entspricht, erhielten wir für die Übergangstemperatur nach unserem Thermometer den Wert 573°. Da die höchste Temperatur, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden, 568° betrug, so schließen wir, daß wir uns der kritischen Temperatur bis auf 5,0° genähert haben und daß wir auf Grund dieser Differenz unsere Beobachtungen mit denjenigen anderer Forscher, z. B. denen von A. Perrier, vergleichen können.

Wir betrachten zunächst den Elastizitätsmodul s_{11}. Seine erhebliche Zunahme bei steigender Temperatur beginnt ungefähr bei 450°. Bei An-

näherung an die kritische Temperatur nimmt die Geschwindigkeit seines Anwachsens stark zu. A. Perrier und R. de Mandrot untersuchten diesen Modul mittels einer statischen Methode und beobachteten dasselbe Bild. Quantitativ gehen aber ihre Zahlen mit den unsrigen nicht zusammen; nach ihren Beobachtungen nimmt der Modul s_{11} stärker zu. In der folgenden Tabelle sind die Verhältnisse des Elastizitätsmoduls s_{11} bei verschiedenen Temperaturen T zum Elastizitätsmodul s_{11} bei Zimmertemperatur angegeben. Die Temperaturdifferenzen $T_i - T$ sind von der kritischen Temperatur T_i aus gerechnet. Die Angaben nach Perrier und de Mandrot sind aus ihren Tabellen durch Interpolation berechnet.

$T_i - T$	124°	68°	44°	30°	21°	5°
Nach V. Fréedericksz und G. Michailow	1,03	1,08	1,12	1,15	1,11	1,35
Nach A. Perrier und R. de Mandrot	1,04	1,09	1,16	1,25	1,31	1,66

Nach unseren Beobachtungen ist $s_{11} = 1{,}291 \cdot 10^{-10}$, nach Voigt $1{,}273 \cdot 10^{-10}$, nach A. Perrier und de Mandrot $1{,}238 \cdot 10^{-10}$.

Bei Zimmertemperatur ist der nach der Methode der elektrischen Schwingungen gemessene Mittelwert der piezoelektrischen Konstante d_{11} unserer Quarzplatte gleich $1{,}85 \cdot 10^{-10}$. Dieser Wert ist kleiner als der von Voigt angegebene $2{,}15 \cdot 10^{-10}$. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer Inhomogenität der uns zur Verfügung stehenden Platte.

Tabelle 2 und Fig. 6 zeigen, daß die starke Abnahme dieser Konstante ungefähr bei der Temperatur 500° beginnt, daß aber der Verlauf der Kurve keine Tendenz des Moduls d_{11} aufweist, bei Annäherung an die kritische Temperatur zu verschwinden.

Während bei s_{11} die Tendenz zur Steigerung immer stärker und stärker bei Annäherung an 573° zum Ausdruck gebracht wird, ist in der Verminderung von d_{11} kein ähnlicher Verlauf zu sehen.

Um über das Wesen der Erscheinung besser urteilen zu können, wäre es vielleicht richtiger, nicht den Modul d_{11} zu untersuchen, sondern die piezoelektrische Konstante e_{11}, die die Größe der Polarisation nicht in bezug auf die Spannungseinheit, sondern in bezug auf die Deformationseinheit ergibt. Nach Voigt ist

$$e_{11} = \frac{d_{11}}{s_{11}} + e_{11}\frac{s_{12}}{s_{11}} - e_{14}\frac{s_{14}}{s_{11}} = \frac{d_{11}}{s_{11}} + \varepsilon.$$

Für die Berechnung von e_{11} erfordert diese Formel die Kenntnis nicht nur von d_{11} und s_{11} bei verschiedenen Temperaturen, sondern auch der Größe ε, die die piezoelektrische Konstante e_{14} bzw. den Modul d_{14} und die elastischen Moduln s_{12} und s_{14} enthält, deren Abhängigkeit von der Temperatur für uns unbekannt bleibt. Bei Zimmertemperatur beträgt der Wert der Größe ε nur 4,5% des Wertes von e_{11}. Nimmt man an, daß in erster Annäherung die Größe ε auch bei hohen Temperaturen nicht groß im Vergleich mit e_{11} ist, so kann der ungefähre Gang der Änderung e_{11} mit der Temperatur aus unseren Daten erhalten werden. Es sei bemerkt, daß das Vorzeichen von ε bei Zimmertemperatur ein anderes ist als von d_{11}/s_{11} (nach den Daten von Voigt in absoluten Einheiten):

$$\frac{d_{11}}{s_{11}} = -4{,}60 \cdot 10^{-4}; \quad \varepsilon = +0{,}203 \cdot 10^{4}.$$

Der Charakter der Änderung von e_{11} bleibt mit der Zunahme der Temperatur, wie dies eine einfache Rechnung zeigt, derselbe wie bei d_{11}. Das Verhältnis von e_{11} bei 568° zu e_{11} bei Zimmertemperatur (wenn man nur den Wert ε vernachlässigen kann) beträgt 0,375, während wir für das analoge Verhältnis des Moduls d_{11} bei 568° und bei Zimmertemperatur 0,510 haben.

Wenn man noch hinzufügt, daß das Klingen bis zur Temperatur 573° sehr deutlich wahrgenommen wird und daß die Intensität des Klingens in einem sehr kleinen Temperaturintervall bis zum Nullwert herabsinkt, so kommt man zum Schluß, daß dicht bis an die Umwandlungstemperatur der piezoelektrische Effekt, wenn auch einen kleineren, so doch einen endlichen Wert behält.

Der Umbau des Gitters des trigonalen Quarzes in das Gitter des hexagonalen Quarzes wird anfangs sehr allmählich vorbereitet, vollzieht sich dann aber immer schneller und schneller und wird fast plötzlich in einem sehr engen Temperaturintervall beendet.

Zusammenfassung. Der piezoelektrische Modul d_{11} und daneben auch der elastische Modul s_{11} bei Quarz wurden mit Hilfe der Methode der elastischen Schwingungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es gelang eine Annäherung bis auf 5° C an die Umwandlungstemperatur der α-Modifikation. Eine merkliche Verminderung des piezoelektrischen Moduls d_{11} beginnt bei einer Temperatur von etwa 500° C, aber auch bei den höchsten von uns erreichten Temperaturen behält dieser Modul einen endlichen Wert.

Leningrad, Physiko-Technisches Reichsinstitut, Februar 1932.

Zur quantentheoretischen Elektrodynamik.

Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. III.

Von **W. Wessel** in Coimbra.

(Eingegangen am 11. April 1932.)

Die in der vorangegangenen Arbeit durch formale Betrachtungen gefundenen Ansätze zur Vermeidung der Selbstenergieschwierigkeit lassen eine *physikalische Deutung* zu. Man kommt zu einer Kritik der Vorstellung von einer Rückwirkung der Elementarladungen auf sich selber und wird zu der Auffassung geführt, daß hierfür nicht die Ladung, sondern das Spinmoment wesentlich sei. Diese Vorstellung wird gestützt durch einen klassisch schwer beschreibbaren Parallelismus im Verhalten von Ladung und Spinmoment, den die Diracsche Mechanik abzuleiten erlaubt. Ferner erfährt die *Feldquantelung* eine Neugestaltung, durch die es gelingt, die früher für wesentlich gehaltene Einführung von zweifachen Quanten zu vermeiden; zugleich kann man die im Zusammenhang mit der Frage der Nullpunktsenergie von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Einführung komplexer Feldgrößen verständlich machen. Eine noch verbleibende Schwierigkeit läßt sich durch Herstellung einer beschränkten *Eichinvarianz* der Wellengleichung und eine Umeichung überwinden. — Zur Untersuchung der Konvergenz der Eigenwertbestimmung wird die *Energie einer ruhenden, geladenen Partikel* in den ersten drei Näherungen (hinsichtlich Potenzen von $1/c$) vollständig durchgerechnet. Sie ergibt sich in nullter und erster Näherung gleich mc^2 unabhängig von der Ladung; eine in zweiter Näherung auftretende Korrektion ist numerisch angebbar. Für Emission, Absorption und Dispersion eines Atoms mit einem Elektron ergeben sich unter gewöhnlichen Bedingungen die Gleichungen der Heisenberg-Paulischen Theorie mit geringfügigen Abänderungen. Für Prozesse in den innersten Schalen höherer Atome und für freie Elektronen höchster Geschwindigkeit ($|\mathrm{grad}\ \psi|/\psi \approx mc/\hbar$) sind dagegen grundsätzliche Abweichungen zu erwarten.

§ 1. Einleitung. Das in dieser Abhandlungsreihe verfolgte Ziel ist eine Ausdehnung der von Dirac entwickelten quantentheoretischen Elektrodynamik auf die Bewegung von Ladungen, deren Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahekommt. In der vorangegangenen Note[1]) wurde durch rein formales Probieren ein Ausweg aus den bekannten Selbstenergieschwierigkeiten gefunden, die sich bisher diesen Bemühungen in den Weg gestellt hatten. Der Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit ist ein Versuch, sich von diesem formalen Zusammenhange zu einem neuen physi-

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **72**, 68, 1931. Im folgenden als II zitiert; nachstehend einige Berichtigungen dazu: S. 74, 6. Textzeile lies $\bar{\psi}$ statt ψ; S. 74, Formel (16) streiche e/c; S. 75, Formel (19) lies $\sqrt{n}\,\varphi_{n-1}$ statt $\sqrt{n}\,\varphi_n$; S. 75, Anmerkung lies I (50) statt I (5); S. 81, Formel (46) lies $-\gamma_s$ statt γ_s im dritten Gliede; S. 82, Formel (48) lies $\vartheta/2$ statt ϑ; S. 82, Formel (50) lies $\mathfrak{m}\varrho_3 + \mathfrak{n}\varrho_2$ statt $\mathfrak{m}\varrho_2 + \mathfrak{n}\varrho_3$; S. 85, Formel (61) lies $N_{r\lambda}/2$ statt $N_{r\lambda}$.

kalischen Gedanken führen zu lassen. Es zeigt sich wirklich, daß man den gemachten Annahmen einen ganz bestimmten physikalischen Sinn und eine wirkliche Beziehung zu den wahrscheinlichen Ursachen der Selbstenergie geben kann. Dabei werden keine weiteren Neuannahmen gemacht, vielmehr eine Zusatzhypothese (§ 6, a. a. O.), die diesen Zusammenhang verdeckt hatte, wieder aufgegeben. Es sind noch zu wenig allgemeine Gesetzmäßigkeiten bekannt, als daß man über die Möglichkeit der übrigen Annahmen ohne ganz detaillierte Untersuchung von Einzelproblemen etwas sagen könnte. Die Theorie stützt sich also bisher nur auf das spezielle Relativitätsprinzip und die Forderung des grenzweisen Anschlusses an die bekannten Tatsachen der Quantentheorie, insbesondere der Existenz einer definierten Energie in abgeschlossenen Systemen.

Es ist neuerdings versucht worden[1]), die erwähnten Schwierigkeiten aus den Prinzipien der Wellenmechanik zu begründen und die Möglichkeit einer universellen relativistischen Wellenmechanik überhaupt zu verneinen. Dagegen spricht aber, daß die wesentlichste theoretische Schwierigkeit, die der unendlichen Selbstenergie einer Punktladung, vorquantentheoretisch ist und schon der Vereinigung von Maxwellscher Theorie und Elektronentheorie im Wege stand. Die Lösung, die wir hier vorschlagen, ist im Grunde rein elektromagnetischer Natur und nur insofern erst durch die Quantentheorie möglich, als der *Spin* darin die Hauptrolle spielt. Es erscheint fast als die tiefere *Bedeutung* des Spins, diese Schwierigkeit aufzulösen. In die quantentheoretische Betrachtung kommt dabei ein neues Moment folgender Art. Die Diracschen Störungsdifferentialgleichungen vom Typus

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_m + \lambda \sum_n K_{mn}(t)\, a_n(t) = 0 \tag{1}$$

(λ ein Störungsparameter) für die „Variation der Konstanten" erscheinen nach unseren Annahmen im Dispersionsfalle als Ausartungen von *Integro*-Differentialgleichungen Volterraschen Typs:

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_m = i\lambda\omega_0 \sum_n \int_{-\infty}^{t} e^{i\omega_0(t-t')} K_{mn}(t, t-t')\, a_n(t')\, dt'. \tag{2}$$

Dabei ist ω_0 die außerordentlich große sogenannte Eigenfrequenz des Elektrons

$$\omega_0 = \frac{2\pi m c^2}{h} = 7{,}76 \cdot 10^{20}\ \mathrm{sec}^{-1}. \tag{3}$$

[1]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **69**, 56, 1931.

Wenn die Änderungen von K und a klein sind innerhalb der Zeit $1/\omega_0$ und $K(t,\infty)=0$, kann man rechterhand durch fortgesetzte Teilintegrationen eine Reihe nach Potenzen von $1/\omega_0$ herstellen, die mit $-\lambda\sum_n K_{mn}(t,0)\,a_n(t)$ beginnt, so daß man in erster Näherung auf (1) zurückkommt. Wie man sehen wird, setzt das im wesentlichen voraus, daß die relative Änderung der Schrödingerfunktion klein bleibt auf Strecken der Größenordnung

$$\frac{h}{2\pi mc} = 3{,}87\cdot 10^{-11}\text{ cm}.$$

Im bisher mit Sicherheit erforschten Gebiete bleibt damit praktisch alles beim alten. Im Grenzgebiete großer Geschwindigkeit macht sich aber ein Einfluß der *Vorgeschichte* der Wellenfunktion geltend, der sich bei langsamer veränderlichen Vorgängen herausmittelt. Für Betrachtungen, die sich auf sehr kurze Zeiten beziehen, verliert deshalb der gewöhnliche Apparat zunächst seine Gültigkeit; aus diesem Grunde besagen die Überlegungen von Landau und Peierls (a. a. O.) nichts gegen die Möglichkeit dieser Theorie.

Umgestaltet ist in der vorliegenden Mitteilung die *Feldquantelung*, die in der bisher benutzten Form nur mit falschen Energiestufen durchführbar und auch sonst unklar war. Die Methode ist im wesentlichen die von Jordan und Pauli[1]); neu ist daran die Auffassung der Maxwellschen Gleichungen nicht als differentieller, sondern als algebraischer Nebenbedingungen und eine kinematische Bemerkung zur Nullpunktsenergie, die uns zur Deutung der von mehreren Autoren[2]) eingeführten komplexen Feldgrößen geeignet zu sein scheint.

§ 2. Wechselwirkungsenergie. Die Durchrechnung der Wechselwirkung (W.-W.) eines freien Elektrons mit sich selber hatte in II dazu geführt, den ursprünglich in der Form

$$\frac{E_W}{c}\,\psi = \frac{e}{c}\sum_s (\alpha\,\mathfrak{T}_s - i\,T_4^s)\,\psi \tag{4}$$

[$\mathfrak{T}_s$, T_4^s Fourierkomponenten des Vierervektorpotentials für eine Teilschwingung „s", vgl. (16), a. a. O.)] angesetzten W.-W.-Term folgendermaßen zu verändern:

$$\frac{E_W}{c}\,\psi = \frac{e}{c}\sum_s \frac{k_s}{k_0^s}\,(\alpha\,\mathfrak{T}_s - i\,T_4^s)\,\varrho_2\,(1+\alpha\,\mathfrak{s}_s)\,\psi \tag{4'}$$

---

[1]) P. Jordan u. W. Pauli, jun., ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928.

[2]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930; L. Rosenfeld u. J. Solomon, Journ. de phys. et le Radium (7) **2**, 139, 1931; J. Solomon, ebenda S. 321; siehe auch P. Jordan u. W. Pauli, a. a. O. und die Mitteilung des Verfassers ZS. f. Phys. **67**, 54, 1931 (im folgenden als I zitiert).

[vgl. II (44)]. Dabei ist k_s der Betrag, $\mathfrak{s}_s$ die Richtung des Wellenvektors $\mathfrak{k}_s$ für das s-te Strahlenbündel (s. weiter unten § 5), ϱ_2 und α (α im Sinne eines Vektors gebraucht) die Diracschen Matrizen und k_0^s eine Invariante. Infolge der Einführung gewisser Phasenfaktoren [vgl. II (51)] wurde nicht bemerkt, daß dieser Ausdruck eine sehr einfache physikalische Bedeutung hat. Man findet nämlich mit Berücksichtigung von II (16'), (16''), d. i. $-iT_4^s = \mathfrak{s}_s \mathfrak{T}_s$ durch Ausmultiplizieren nach bekannten Regeln Diracs:

$$k_s(\alpha\mathfrak{T}_s + \mathfrak{s}_s\mathfrak{T}_s)\varrho_2(\alpha\mathfrak{s}_s+1) = -k_s\varrho_2(\mathfrak{T}_s\mathfrak{s}_s + i\sigma[\mathfrak{T}_s\mathfrak{s}_s] + \alpha\mathfrak{T}_s) + k_s\varrho_2(\mathfrak{s}_s\mathfrak{T}_s)(\alpha\mathfrak{s}_s+1).$$

Hier heben sich das erste und letzte Glied rechterhand, und es bleibt

$$i\varrho_2(i\varrho_1\sigma\left[[\mathfrak{k}_s\mathfrak{T}_s]\mathfrak{s}_s\right] + \sigma[\mathfrak{k}_s\mathfrak{T}_s]).$$

Da die $\mathfrak{T}_s$ Fourierkomponenten sind: $\mathfrak{T}_s = \mathfrak{T}_0^s \cos(\omega_s t - \mathfrak{k}_s\mathfrak{r} + \delta_s)$ und $\mathfrak{T}_s$ die Bedeutung des Vektorpotentials hat, ist aber $[\mathfrak{k}_s\mathfrak{T}_s]$, bis auf einen Phasenfaktor $\pi/2$, nichts anderes als rot $\mathfrak{T}_s$, das ist die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}_s$, und $\left[[\mathfrak{k}_s\mathfrak{T}_s]\mathfrak{s}_s\right] = [\mathfrak{H}_s\mathfrak{s}_s] = \mathfrak{E}_s$, die elektrische Feldstärke. Man hat also für die W.-W.-Energie

$$E_W\,\psi = e\sum_s \frac{i\varrho_2}{k_0^s}(i\varrho_1(\sigma\mathfrak{E}_s) + (\sigma\mathfrak{H}_s))\,\psi. \tag{5}$$

Nehmen wir einmal für die reziproke Länge $\mathfrak{k}_0^s$ den von s unabhängigen Wert

$$k_0^s = \frac{4\pi m c}{h}$$

an — die Begründung und eine viel weitergehende Bestimmung ergeben sich erst aus dem Folgenden —, so wird (5), bis auf den Faktor $i\varrho_2$, der die *Invarianz* des Terms gegen Lorentztransformationen herstellt (vgl. II, § 6), gerade *das Potential, das ein Elektron infolge seiner Eigenschaft als magnetischer und (imaginär) elektrischer Dipol im Felde* $\sum_s \mathfrak{E}_s$, $\sum_s \mathfrak{H}_s$ *hat* [1]. Man kann also von dem Potential (4), das das Elektron in seiner Eigenschaft als *Ladung* hat, durch einfache Matrizenmultiplikation mit einem Faktor auf sein Potential als *Dipol* übergehen, wenigstens soweit es sich um Wellenstrahlung handelt. In der Theorie des Spins wird dem Dipolpotential gewöhnlich keine Bedeutung beigelegt. Nachdem sich aber gezeigt hat, wieviel günstiger sich dabei das Selbstenergieproblem stellt, kann man sich wohl fragen, ob sich dem Gebrauche von (5) nicht doch ein Sinn geben läßt. Wie uns scheint, muß man davon ausgehen, daß die $\mathfrak{E}_s$, $\mathfrak{H}_s$ keine

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928; siehe auch P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, Leipzig 1930, § 76. Mit l. c. ist im folgenden immer das Buch gemeint.

festen, vorgegebenen Felder sind, sondern vom Elektron beeinflußt werden, und daß sie insbesondere die vom Elektron erzeugten und darauf *zurückwirkenden* Kräfte enthalten. Diese rückwirkenden Kräfte können nicht auf das Elektron als Ladung wirken, wenn anders das Elektron die kleinste und physikalisch nicht weiter teilbare Ladung ist! Eine unteilbare Ladung ist nicht meßbar, noch überhaupt definierbar *ohne Zuhilfenahme einer zweiten*. Um die Ladung eines Elektrons statisch zu messen, muß man durch andere Ladungen ein äußeres Feld erzeugen, mindestens aber ein zweites Elektron als „Probeladung" herangezogen denken. Sich selbst gegenüber hat es keine; mit einer Rückwirkung auf seine eigene Ladung rechnen — und das tut man faktisch — ist genau so widersinnig, wie der Gedanke, zu einer e-Bestimmung das Feld des Elektrons selber zu benutzen. Entsprechendes gilt für Strommessungen (Schroteffekt).

Ist es nun diskutierbar, für diese Rückwirkung statt der Ladung das *Moment* einzusetzen? Man wird dabei mindestens ganz andere Bewegungsgleichungen erwarten, vor allem aber geneigt sein, die eben gemachte Überlegung gegen die Einführung des Momentes zu wiederholen. Aber eine Wechselwirkung zwischen Ladung und Moment desselben Elektrons ist wohlbekannt: man pflegt die Kopplung von Spin und Bahnmoment in den Atomen (ls-Kopplung) gerade so aufzufassen, als ob sich dabei der Elektronenmagnet in dem durch die Ladung erzeugten Magnetfelde einstellte. Für einen mit dem Elektron bewegten Beobachter ist dies Feld allerdings eine im bewegten Bezugssystem erscheinende magnetische Komponente des *elektrischen* Feldes vom *Atomrest*. Für den ruhenden ist es aber vom Elektron erzeugt, und die Erfahrung beweist, daß man so rechnen kann, als ob der Spin mit dem vom Elektron im Zeitmittel über einen Bahnumlauf erzeugten Magnetfelde in Wechselwirkung stände.

Die Bildung dieses *Zeitmittels* ist das eigentlich neuartige Element dieser Theorie, da die Wellenmechanik es sonst immer nur mit Scharmittelwerten zu tun hat. Der Formalismus legt fast von selbst eine bestimmte Operation nahe, die sich so auffassen läßt. Dagegen wird bei der wellenmechanischen Rechnung nicht klar, warum bei der Substitution des Spins für die Ladung die *Bewegungsgleichungen* nicht ganz andere werden. Wir möchten das mit der folgenden merkwürdigen Tatsache in Zusammenhang bringen. In der Relativitätsmechanik steht bekanntlich der kanonische Impuls $\mathfrak{p}$ mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{r}}$ in der Beziehung

$$\mathfrak{p} = \frac{m\dot{\mathfrak{r}}}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad \beta = \frac{|\dot{\mathfrak{r}}|}{c}. \tag{6}$$

In der Diracschen Mechanik ist $\dot{\mathfrak{r}} = -\alpha c$, ferner entspricht die Matrix ϱ_3 — genauer ihr Mittelwert[1]) — der Wurzel $\sqrt{1-\beta^2}$ und wegen $\varrho_3^{-1} = \varrho_3$ auch der *reziproken* Wurzel. Man kann also in der Diracschen Mechanik eine Größe

$$\mathfrak{g} = -mc\,\alpha\varrho_3 \tag{7}$$

bilden, die dem relativistischen Impulse sehr ähnlich, aber nicht damit identisch ist, schon weil sie sich mit den Koordinaten vertauschen läßt. *Diese Größe* $\mathfrak{g}$ genügt nun *bei Zugrundelegung des Spinpotentials* (5) einer Bewegungsgleichung, die in enger Analogie zur relativitätsmechanischen steht. Setzt man, für beliebiges $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, (5) statt (4) in die Hamiltonsche Funktion:

$$H = -c\,(\alpha\mathfrak{p}) - \varrho_3 mc^2 - \frac{eh}{4\pi mc} i\varrho_3\,(i\varrho_1\,(\sigma\mathfrak{E}) + (\sigma\mathfrak{H})) \tag{8}$$

und bildet man damit

$$\dot{\mathfrak{g}} = \frac{2\pi i}{h}(H\mathfrak{g} - \mathfrak{g}H),$$

so ergibt sich mit den Regeln für die α und ϱ und wegen $-c\alpha = \dot{\mathfrak{r}} = \mathfrak{v}$:

$$\frac{d\mathfrak{g}}{dt} = \varrho_1 e\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]\right) + i\cdot\frac{4\pi mc^2}{h}\varrho_3\,(\mathfrak{p}-\mathfrak{g}). \tag{9}$$

In der gewöhnlichen Mechanik würde diese Gleichung in Real- und Imaginärteil zerfallen:

$$\mathfrak{p} - \mathfrak{g} = 0, \tag{10}$$

$$\frac{d\mathfrak{g}}{dt} = \varrho_1 e\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]\right). \tag{10'}$$

Gleichung (10) entspricht (6); Gleichung (10') ist, wenn man von ϱ_1 absieht, die relativistische Bewegungsgleichung: rechterhand steht die *Lorentzsche Kraft auf eine Ladung.*

Die Analogie ist aber wegen ϱ_1 nicht vollständig, sondern die Gleichung (10') ist eigentümlich doppelsinnig, und man kann sie auch in eine ebenfalls nicht ganz vollständige Analogie zu einer Gleichung der Paulischen Theorie des Spins setzen. Betrachtet man nämlich nur die Bewegung in einem Magnetfelde ($\mathfrak{E} = 0$) und berücksichtigt man $\varrho_1\alpha = \sigma$, so kann man sie unter Division mit mc auch

$$\frac{d}{dt}(-\alpha\varrho_3) = -\frac{e}{mc}[\sigma\mathfrak{H}] \tag{10''}$$

schreiben, und das steht wegen $\alpha\varrho = -i\varrho_2\sigma$ offenbar in naher Beziehung zu der Gleichung[2])

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dt} = -\frac{e}{mc}[\bar{\sigma}\mathfrak{H}]$$

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931.
[2]) Zitiert nach V. Fock, a. a. O.

der Paulischen Theorie, in der die rechte Seite das *Drehmoment auf einen magnetischen Dipol* bedeutet. Während aber diese Gleichung nur die Präzession des Spinvektors zum Ausdruck bringt, vermag das Diracsche Elektron mit dem Vektor $\mathfrak{g}$ zugleich beinahe wie eine Ladung zu reagieren, und es erscheint außerordentlich plausibel, daß diese Eigenschaft bei der *Rückwirkung* ins Spiel tritt, ja, man möchte glauben, daß der Spin geradezu die in ihren Einzelheiten noch nicht erkannte Qualität ist, die die vom Energiesatze geforderte Rückwirkung einer Ladung auf sich selbst mit der Existenz von unteilbaren Ladungen vereinbar macht.

Die Sache kompliziert sich dadurch, daß in Wirklichkeit die Gleichung (9) nicht zerfällt und die Differenz (10) weder Null noch sonst ein Integral ist. Wegen des Faktors i im letzten Gliede von (9) und des hermiteisch-reellen Charakters der Diracschen Matrizen könnte man vielleicht erwarten, daß sich $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{g}$ nur durch eine Schrödingersche „Zitterbewegung“[1]) unterschieden. Man findet z. B. für verschwindende $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, wenn man $\mathfrak{p} - \mathfrak{g} = \mathfrak{y}$ setzt, wegen $\mathfrak{p} = \text{const}: \dot{\mathfrak{y}} = -2i\omega_0 \varrho_3 \mathfrak{y}$ und vermutet für $\mathfrak{y}$ eine kurzperiodische Funktion. Die Lösung ist aber, wie man leicht nachrechnet, bis auf einen Faktor gleich ϱ_1, man hat also für das freie Elektron

$$\mathfrak{p} - \mathfrak{g} = \varrho_1 \mathfrak{y}_0, \tag{11}$$

wobei $\mathfrak{y}_0$ durch die Anfangsbedingungen bestimmt wird, und die Matrix ϱ_1 ist nach den Formeln Focks (a. a. O) nicht reinperiodisch, sondern enthält ein konstantes Glied. Die Bedeutung von (9) bleibt also im Grunde dunkel; Verfasser wünschte aber die Gleichung doch hierher zu setzen, weil die Korrespondenz zwischen der Lorentzschen Kraft und dem Drehmoment, die beide unabhängig von h sind, doch wenigstens *ungefähr* verstehen läßt, warum man mit dem Ersatz der Ladung durch das Dipolmoment auf eine vernünftig aussehende Wechselwirkungsformel kommt und nicht auf eine ganz andere Größenordnung der Kräfte geführt wird. Das Potential (5) gilt natürlich nur für die Rückwirkungskräfte, und man kann keineswegs das Viererpotential der äußeren Kräfte dadurch ersetzen; denn für die äußeren Kräfte existiert ja das Elektron als Ladung[2]).

---

[1]) E. Schrödinger, Berliner Akad. Ber. 1930, Nr. 24.

[2]) *Lichtquanten* sind dabei nicht als äußere Kräfte zu zählen, sondern den Rückwirkungskräften gleichzuachten, denn sonst würde man annehmen, daß die Elektronen zu unterscheiden wüßten, ob ein Lichtquant von „außen“ kommt oder früher von ihnen selber ausgegangen ist. Damit steht im Einklang, daß man nicht auf rein optischem Wege e bestimmen kann. (Aus der normalen Dispersion bekommt man nur e^2/m; anomale setzt bereits *gebundene* Elektronen und damit Kräfte nichtoptischer Art voraus.) Comptonstreuung liefert noch

§ 3. Der Mittelungsoperator. Wie schon früher in II bemerkt, ist die Annahme eines konstanten Wertes für k_0^s sicher nicht möglich. Die Selbstenergie würde stärker unendlich werden als früher. Man versteht jetzt auch, wie das kommt: man würde damit so rechnen, als wenn sich der Elektronenmagnet in dem *momentan* vom Elektron selber erzeugten Magnetfelde einstellte. Die zugehörige Selbstenergie wird dann stärker unendlich, weil jetzt nicht zwei Punktladungen, sondern ein Stromfaden und ein magnetischer Dipol zusammenfallen. Man muß also die *Zeitmittelung* irgendwie zum Ausdruck bringen oder aber den Stromfaden durch eine Strom*dichte* ersetzen.

Es ist wohl unmöglich, hier durch anschauliche Betrachtungen zu einem Ansatze zu kommen. Die Forderung, daß k_s/k_0^s frequenzunabhängig, für kleine Geschwindigkeiten des Elektrons gleich 1 und k_0^s invariant gegen Lorentztransformationen sein soll, hat uns aber schon in II zu einer ganz bestimmten Annahme, nämlich [vgl. II (52), (54)]:

$$(k_0^s)^{-1} = -\frac{2\pi i m c^2}{h k_s}\left(\frac{\partial}{\partial t} + c\,(\mathfrak{s}_s \nabla)\right)^{-1} \tag{12}$$

geführt. Um diese Operation an allgemeineren Funktionen auszuführen, stellen wir $\psi(\mathfrak{r}, t)$ durch ein Fourierintegral dar:

$$\psi(x_1\, x_2\, x_3\, x_4) = \frac{1}{(2\pi)^4}\int\int\int\int \prod_i^4 |d\,x_i'\,d\,k_i'|\;\psi(x_1'\, x_2'\, x_3'\, x_4')\, e^{i k_i'(x_i - x_i')} \tag{13}$$

und vollziehen die Operation $(k_0^s)^{-1}$ unter dem Integral. Dies ergibt, in gewöhnlicher Schreibweise ($x_4 = i\,c\,t$, $k_4' = i k'$),

$$(k_0^s)^{-1}\,\psi(\mathfrak{r}, t) = \frac{m c^2}{8\pi^3 h k_s}\int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int \prod_i^3 d\,x_i' d\,k_i'\,\psi(\mathfrak{r}', t')\, e^{i\mathfrak{k}'(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-i\omega'(t-t')}\,d\omega'}{\omega' - c\,(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{s}_s)}.$$

Wir betrachten im letzten Integral ω' als komplexe Variable und denken uns den Integrationsweg so verschoben, daß er der reellen Singularität $c(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{s}_s)$ in die obere Halbebene ausweicht. Dann liefert das Integral für $t' > t$ keinen Beitrag, für $t' < t$ dagegen den Wert $-2\pi i\, e^{-i c \mathfrak{k}'\mathfrak{s}_s (t-t')}$. Es

---

m/h, doch ist zur h-Bestimmung ein schwarzer Körper nötig. Wenn man aber die Rückwirkungskräfte *quellenmäßig* zu beschreiben versucht, um sie den äußeren Kräften hinzuzufügen, wird man nicht umhin können, mit *fingierten* Strömen zu rechnen (vgl. § 6).

stellt also eine abgebrochene Schwingung dar. Dies eingesetzt, ergibt nach dem Fourierschen Integralsatze

$$(k_0^s)^{-1}\,\psi(\mathfrak{r},t) = -\frac{2\pi i m c^2}{h k_s}\int_{-\infty}^{t} dt'\,\psi(\mathfrak{r}-\mathfrak{s}_s c(t-t'),t'). \tag{14}$$

Mit der Substitution $t-t' = l/c$ und

$$l_0 = \frac{h}{2\pi m c} \tag{15}$$

kann man auch schreiben

$$(k_0^s)^{-1}\,\psi(\mathfrak{r},t) = -\frac{i}{l_0 k_s}\int_{0}^{\infty} dl\,\psi\left(\mathfrak{r}-\mathfrak{s}_s l, t-\frac{l}{c}\right). \tag{16}$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Anwendung des Operators k_0^s auf die rechte Seite von (16) wirklich die Funktion $\psi(\mathfrak{r},t)$ wiederherstellt, *vorausgesetzt*, daß die Funktion im Unendlichen des Raumes oder der Vergangenheit verschwindet. Soweit man es mit freien Elektronen zu tun hat, muß man also annehmen, daß sie früher einmal gebunden gewesen sind, oder die Definition von $(k_0^s)^{-1}$ dahin ergänzen, daß dem im anderen Falle unbestimmten Werte bei $t' = -\infty$ keine Bedeutung beigelegt werden soll. Bei dem ganzen Verfahren ist die relativistische Invarianz gewahrt. Die Verschiebung des Integrationsweges nach *oben*, die willkürlich ist, wurde so gewählt, weil man im anderen Falle das Integral über die *zukünftigen* Werte der ψ-Funktion erhalten hätte.

Wie man aus (14) ersieht, führt der Formalismus ganz von selbst zu einer eigentümlichen Art von Zeitmittelung über die ψ-Funktion. Um eine etwas genauere Vorstellung davon zu entwickeln, nehmen wir einmal an, das Elektron befände sich in einem stationären Zustande, es sei also

$$\psi = \Psi_n\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t}.$$

Man erhält durch eine partielle Integration

$$\frac{k_s}{k_0^s}\cdot\psi = \frac{m c^2}{E_n}\left\{\Psi_n(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t} - \int_{-\infty}^{t} c\,(\mathfrak{s}_s \operatorname{grad}\Psi_n)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t'}\, dt'\right\}.$$

Die Integration ist offenbar beliebig oft wiederholbar, und man kann dadurch eine Reihe nach Potenzen von $1/E_n$ herstellen. Da E_n von mc^2 gewöhnlich nur um Glieder mit c hoch Null abweicht, wird Ψ_n durch den Operator in

$$\Psi_n \to \Psi_n + \frac{h}{2\pi i m c}(\mathfrak{s}_s \operatorname{grad}\Psi_n) + \text{Glieder mit } \frac{1}{c^2}$$

übergeführt. Die Störungsmatrix $\int \Psi_m^* e^{i\mathfrak{k}_s \tau} \Psi_n d\tau$, die bei der Wechselwirkung mit der Welle $e^{i\mathfrak{k}_s \tau}$ auftritt — um andere Störungen handelt es sich hier nicht —, nimmt also in nächster Näherung ein Glied

$$\frac{h\mathfrak{E}_s}{2\pi i m c} \int \Psi_m^* e^{i\mathfrak{k}_s \tau} \operatorname{grad} \Psi_n d\tau$$

an. Bekanntlich ist

$$\frac{h}{2\pi i m} \int \Psi_m^* \operatorname{grad} \Psi_n d\tau$$

in der Schrödingerschen Theorie der *Konvektionsstrom*. In der Diracschen Theorie gilt als solcher eine andere Matrix; da die Ψ_n aber bis auf feinere Abweichungen die Schrödingerschen sind, ist das nicht wesentlich. Man erkennt, daß tatsächlich eine Wechselwirkung der Welle mit dem *Strom* ins Spiel kommt; durch die Entwicklung nach Potenzen von $1/E_n$ geht man gewissermaßen von dem Zeitmittelwert auf den Scharmittelwert über. Hierdurch dürfte die Einführung der Operation (14) und ihre Auffassung als Ersatz einer Mittelung über die Bahn einigermaßen verständlich gemacht sein.

Der Operator (16) ist also an Stelle von $h/4\pi mc$ in (5) einzusetzen. Zur Vereinfachung der Schreibweise setzen wir noch unter Einführung einer dimensionslosen Variablen $\zeta = l/l_0$:

$$\int_0^\infty d\zeta\, \psi\left(\tau - \mathfrak{s}_s l_0 \zeta, t - \frac{l_0}{c}\zeta\right) = S\,\psi\,(\tau, t). \tag{17}$$

Der Buchstabe S soll zugleich andeuten, daß der Index s in die Operation eingeht. Hiernach ist also $(k_0^2)^{-1}\psi = -i(k_s)^{-1} S\,\psi$. Auf die Faktorenfolge kommen wir noch zurück (§ 7); solange $\mathfrak{E}_s$ und $\mathfrak{H}_s$, wie es bisher angenommen wurde, nur Funktionen von $\omega_s t - \mathfrak{k}_s \tau$ sind, ist S damit vertauschbar. In der Hamiltonschen Funktion ist E_W, wie schon in (8) geschehen, mit negativem Zeichen zu rechnen; um also die W.-W.-Energie additiv zu H hinzufügen zu können, ist es richtiger, das Vorzeichen umzukehren und

$$H_W \psi = -e \sum_s \frac{\varrho_2}{k_s} \left(i\varrho_1 (\sigma \mathfrak{E}_s) + (\sigma \mathfrak{H}_s)\right) S\,\psi \tag{18}$$

zu schreiben.

§ 4. Feldquantelung. In den vorangehenden Mitteilungen wurde die W.-W.-Energie als explizit zeit- und ortsabhängig angesetzt. Wir hielten diese Annahme für unentbehrlich für die Berücksichtigung der Wellennatur der Wechselwirkungskräfte. Die Einführung von Zeit- und Ortsphasen

in die Hamiltonsche Funktion gekoppelter Systeme ist aber ganz unnatürlich, und tatsächlich kommt dann ein korrekter Energieaustausch nur sehr künstlich durch eine falsche Quantelung der Feldenergie nach Vielfachen von $2h\nu$ heraus. Konsequent im mechanischen Bilde der ersten Note ist es dagegen, in die W.-W.-Energie nur die *Amplituden* einzuführen, und wirklich löst sich damit alles von selbst richtig auf; denn der Wellencharakter der Kopplungskräfte ist bereits durch die Gegenwart des Strahlungsimpulses und der Strahlungsenergie in der Hamiltonschen Funktion in Rechnung gesetzt (vgl. § 7). Die Amplituden der Fourierkomponenten sind dagegen, jede, dem ganzen Strahlungshohlraume zugeordnet; wir werden sie daher durch Operatoren beschreiben, denen keine Orts- und von Hause aus auch keine bestimmte Zeitabhängigkeit beigelegt wird, und die daher auch keinen Feldgleichungen, sondern bloß algebraischen Nebenbedingungen unterworfen werden.

Die Feldgleichungen betreffend bedarf ferner eine Bemerkung in der zweiten Note einer Richtigstellung: wir behaupten dort, daß die elektrostatische Energie des Elektrons fortfalle wegen Nichtbenutzung von $\operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho$. Allerdings wird $\mathfrak{E}$ nirgends explizit gebraucht, sondern nur das Vektorpotential; der Ausdruck für die Feldenergie setzt aber in der benutzten Form die Transversalität von $\mathfrak{E}$ voraus, und darin liegt $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$. Diese Annahme wird erst durch die im Vorangehenden entwickelte Vorstellung über die Rückwirkung des Elektrons auf sich selber verständlich gemacht. Sich selber gegenüber besitzt das Elektron keine Ladung; daher ist für die *Rückwirkungskräfte* $\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0$. Man muß also unterscheiden, ob man die Feldgrößen ausrechnet, um daraus z. B. Streuung oder Ausstrahlung zu bestimmen, oder um sie zur Berücksichtigung der Rückwirkung von neuem in die Bewegungsgleichungen einzusetzen. Im ersten Falle ist es durch die Erfahrung gerechtfertigt, auf den rechten Seiten der Maxwellschen Gleichungen Fluß und Dichte der ψ-Funktion als Strom- und Ladungsdichte einzusetzen. Im zweiten Falle kann man auch versuchen (vgl. § 6), eine Stromdichte zu definieren; es kann sich dabei aber nur um eine Rechengröße handeln, der schon deswegen keine beobachtbare Größe entsprechen wird, weil sie wegen des Verschwindens der vierten Komponente keinen Vierervektor bildet.

Endlich möchten wir noch einmal auf die *Nullpunktsenergie* zurückkommen. Die zu ihrer Elimination vorgeschlagenen Ansätze (vgl. die Zitate zu § 1) beruhen mathematisch alle auf der zuerst von Jordan und Pauli bemerkten Tatsache, daß, wenn P und Q der Relation $PQ - QP = 1/i$ genügen, der Operator $^1/_2(P^2 + Q^2)$ halbzahlige, PQ dagegen, mit

$PQ - QP = 1$, ganzzahlige Eigenwerte, darunter insbesondere die Null hat; es ist aber gar nicht einzusehen, warum der eine für den Kristall, der andere für das Kontinuum maßgebend sein soll. Eine solche Zuordnung läßt sich aber sehr wohl herstellen, wenn man sich einmal beim Kontinuum von der gewöhnlichen Einteilung der generalisierten Koordinaten in kanonische Veränderliche frei macht. Diese Einteilung geschieht z. B. bei Born und Jordan[1]), aber auch in der Heisenberg-Paulischen Theorie[2]) so, daß die zeitlichen Ableitungen der Koordinaten bzw. die Ableitungen der Lagrangeschen Funktion nach jenen als kanonische Impulse eingeführt werden. Diese mechanische Analogie ist nicht selbstverständlich, weil in der Quantenmechanik die Eigenschaft von Veränderlichen, kanonisch zu sein, bloß durch die Quantenbedingungen festgelegt wird[3]); sie ist auch gerade bei der Lagrangeschen Funktion der Elektrodynamik wegen des Verschwindens einzelner Impulse gar nicht ohne weiteres durchführbar. Gibt man diese Zuordnung auf, so ist natürlich die Definition von Impulsen überhaupt willkürlich. Wenn man aber statt mit dem Vektorpotential einmal mit den Feldstärken selber rechnet, wird man ganz von selbst auf bilineare Ausdrücke geführt, und es ist dann sehr naheliegend, sie als PQ zu verstehen. Man denke sich nämlich in einem sehr großen, abgeschlossenen Volumen V die elektrische Feldstärke durch ein Fourierintegral dargestellt:

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t) = \int d\mathfrak{r}' \int dK' \mathfrak{E}(\mathfrak{r}', t)\, e^{i\mathfrak{k}'(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}')} \tag{19}$$

$\left(dK' = \dfrac{dk_1' dk_2' dk_3'}{8\pi^3}\right)$ und ebenso $\mathfrak{H}(\mathfrak{r}, t)$. Wir schreiben dafür

$$\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t) = V \int dK_s \mathfrak{E}_s(t)\, e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} \tag{20}$$

und betrachten die Größe

$$\mathfrak{E}_s(t) = \frac{1}{V} \int d\mathfrak{r}' \mathfrak{E}(\mathfrak{r}', t)\, e^{-i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}'}. \tag{21}$$

Sie ist offenbar im allgemeinen komplex, und derselbe Ausdruck mit $e^{+i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}'}$ ist ihre Konjugierte $\mathfrak{E}_s^*(t)$. Wir bilden nun die Feldenergie

$$E_F = \frac{1}{2} \int (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2)\, d\mathfrak{r} = \frac{V^2}{2} \int d\mathfrak{r} \int dK_s \int dK_t\, (\mathfrak{E}_s \mathfrak{E}_t + \mathfrak{H}_s \mathfrak{H}_t)\, e^{i(\mathfrak{k}_s + \mathfrak{k}_t)\mathfrak{r}}. \tag{22'}$$

Ist das Volumen V in allen Richtungen sehr groß, und liefern $\mathfrak{E}_t$ und $\mathfrak{H}_t$ für sehr große t keine übermäßigen Beiträge, so wird man jedenfalls

[1]) M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, Berlin 1930, § 71.

[2]) Siehe W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig 1930. Anhang Ziffer 9.

[3]) P. A. M. Dirac, l. c. § 33. Auch M. Born u. P. Jordan betonen a. a. O., daß es sich dabei um eine Hypothese handelt.

eine gewisse Näherung für E_F erhalten, wenn man die Fouriersche Formel (19) mit Vertauschung von $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{r}$ anwendet. Damit erhält man

$$E_F = \frac{V^2}{2} \int dK_\mathfrak{k} \, (\mathfrak{E}_\mathfrak{k}^* \mathfrak{E}_\mathfrak{k} + \mathfrak{H}_\mathfrak{k}^* \mathfrak{H}_\mathfrak{k}). \tag{22}$$

Der Übergang von (22′) auf (22) läßt sich freilich nicht streng gestalten. Man kann aber *umgekehrt* von (22), indem man (21) und den entsprechenden konjugierten Ausdruck einsetzt, auf (22′) schließen. Wenn man also die reellen Feldstärken einerseits, die Feldenergie andererseits vermittelst (20) bzw. (22) durch die komplexen *definiert*, wird man mit der gewöhnlichen Definition der Energie im Einklang bleiben[1]).

Wie man sieht, erscheinen nun im $\mathfrak{k}$-Raume nicht Quadrate von reellen, sondern bilineare Ausdrücke von komplexen Größen. Dabei ist von den Maxwellschen Gleichungen gar kein Gebrauch gemacht, sondern lediglich davon, daß $\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t)$ und $\mathfrak{H}(\mathfrak{r}, t)$ kontinuierliche Raumfunktionen sind. Bei diskreten Punktsystemen (Kristall) ist diese ganze Schlußweise nicht möglich, sondern dort ist die quadratische Form naturgemäß.

§ 5. Zusammenhang mit den Maxwellschen Gleichungen. Die folgende Einführung generalisierter Koordinaten wurde schon in I versucht; sie ist dort, obwohl im Resultat zufällig richtig, leider durch die ganz unklare Einteilung des Frequenzenraumes in Strahlenbündel von je *zwei* Freiheitsgraden entstellt. Um lauter unabhängige Koordinaten zu erhalten, muß man unumgänglich nach *einzelnen* Freiheitsgraden aufteilen. Wenn nachher zu einem unpolarisierten Strahlenbündel mehrere gehören, so hat man dafür auch ebensoviele Parameter zur Charakterisierung des Bündels. Wir teilen also den $\mathfrak{k}$-Raum in endliche Bereiche ΔK_s derart, daß[2])

$$V \Delta K_s = 1 \tag{23}$$

ist. Damit zerfällt E_F (22) in die Summe

$$E_F = \frac{1}{2} \sum_s \frac{1}{\Delta K_s} \, (\mathfrak{E}_s^* \mathfrak{E}_s + \mathfrak{H}_s^* \mathfrak{H}_s) \tag{24}$$

---

[1]) Hierbei ist unter V immer das ganze von der Strahlung eingenommene Volumen verstanden, und die Integration nach x, y, z ist hierüber zu erstrecken. Die $\mathfrak{E}_s$, $\mathfrak{H}_s$ beziehen sich also auf das *Gesamt*volumen. Um Energie*schwankungen* zu berechnen, müßte man erst aus (20) $\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t)$, dann aus (21) durch Integration über ein Teilvolumen die *hierauf* bezüglichen $\mathfrak{E}_s$, $\mathfrak{H}_s$ bestimmen und dann (22) auf dieses Teilvolumen anwenden.

[2]) Siehe z. B. A. Landé, Handb. d. Physik XX, Kap. 9. Die Formel ist etwas extrapoliert, indem angenommen wird, daß das Volumen jedes einzelnen Strahlenbündels gleich dem Gesamtvolumen ist. Die ΔK_s sind also außerordentlich klein.

[vgl. I (31). Die $\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*$ sind dabei umbezeichnet, um mit einer weiter unten angeführten Arbeit Heisenbergs in Übereinstimmung zu sein; aus dem gleichen Grunde schreiben wir weiter unten $M_{s\lambda}$ statt $N_{s\lambda}$.] Diesen Ausdruck übernehmen wir in die quantenmechanische Behandlung. Wir unterwerfen dazu die $\mathfrak{E}_s$ und $\mathfrak{H}_s$ den algebraischen Nebenbedingungen

$$k_i^s F_{ik}^s = k_i^s F_{ik}^{*s} = 0, \quad k_i^s \widetilde{F}_{ik}^s = k_i^s \widetilde{F}_{ik}^{*s} = 0 \tag{25}$$

($F_{12}^s = \mathfrak{H}_3^s$, $F_{41}^s = i\,\mathfrak{E}_1^s$, $\widetilde{F}_{12} = F_{34}$, usw.), denen die *Amplituden* von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ auf Grund der Maxwellschen Gleichungen genügen, wenn $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ durch ebene Wellen gegeben sind. Den Nebenbedingungen geschieht Genüge, wenn mit Hilfe von orthogonalen Tripeln von Einheitsvektoren $\mathfrak{m}_s, \mathfrak{n}_s, \mathfrak{s}_s \parallel \mathfrak{k}_s$ die Amplituden gleich

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_s &= \mathfrak{m}_s a_{s1} + \mathfrak{n}_s a_{s2}, & \mathfrak{H}_s &= \mathfrak{n}_s a_{s1} - \mathfrak{m}_s a_{s2}, \\ \mathfrak{E}_s^* &= \mathfrak{m}_s a_{s1}^* + \mathfrak{n}_s a_{s2}^*, & \mathfrak{H}_s^* &= \mathfrak{n}_s a_{s1}^* - \mathfrak{m}_s a_{s2}^* \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

gesetzt werden. Hiermit wird

$$E_F = \sum_{s\lambda} \frac{1}{\Delta K_s} a_{s\lambda}^* a_{s\lambda}. \tag{27}$$

Die $\mathfrak{E}_s, \mathfrak{H}_s$ werden jetzt den Vertauschungsrelationen II (3) unterworfen. [Im Hinblick auf (24) sind dabei $\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*$ und $\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*$ umzubezeichnen. Um auf einfache Quanten zu kommen, sind ferner die rechten Seiten durch 2 zu dividieren]:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_i^* \mathfrak{H}_k - \mathfrak{H}_k \mathfrak{H}_i^* &= \mathfrak{E}_i^* \mathfrak{E}_k - \mathfrak{E}_k \mathfrak{E}_i^* = \gamma\,(k_i k_k - k^2 \delta_{ik}), \\ \mathfrak{H}_1^* \mathfrak{E}_i - \mathfrak{E}_i \mathfrak{H}_1^* &= 0, \qquad \mathfrak{H}_1^* \mathfrak{E}_3 - \mathfrak{E}_3 \mathfrak{H}_1^* = \gamma k k_3 \\ &\text{usw.}, \\ \gamma_s &= \frac{hc}{2\pi} \frac{\Delta K_s}{k_s}, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

$\mathfrak{E}_s, \mathfrak{E}_t^*$, $t \neq s$ usw. vertauschbar. Die Vereinbarkeit dieser Vertauschungsrelationen mit den Nebenbedingungen (25) und ihre relativistische Invarianz ist schon in der Arbeit von Jordan und Pauli enthalten. Diesen Relationen geschieht Genüge, wenn man in bekannter Weise

$$a_{s\lambda} = \gamma_s^{1/2} k_s e^{-i w_{s\lambda}} M_{s\lambda}^{1/2}, \qquad a_{s\lambda}^* = \gamma_s^{1/2} k_s M_{s\lambda} e^{+i w_{s\lambda}} \tag{29}$$

setzt, wobei die $M_{s\lambda}$ Lichtquantenzahlen in der Feldkomponente s, λ und die $e^{-i w_{s\lambda}}$, $e^{+i w_{s\lambda}}$ die Diracschen Matrizen (l. c., § 41) bezeichnen, die den Index einer vorgelegten Funktion um 1 erhöhen bzw. erniedrigen. Hiermit wird wegen der in (28) angegebenen Bedeutung von γ_s:

$$E_F = \sum_{s\lambda} \frac{1}{\Delta K_s} \gamma_s k_s^2 M_{s\lambda} = \sum_{s\lambda} M_{s\lambda} h \nu_s. \tag{30}$$

Bis hierher wurden den $\mathfrak{E}_s$, $\mathfrak{H}_s$ nur algebraische Bedingungen auferlegt. Fügen wir hierzu jetzt die Vorschrift für die zeitliche Ableitung

$$\dot{\mathfrak{E}}_s = \frac{2\pi i}{h}(E_F \mathfrak{E}_s - \mathfrak{E}_s E_F) \tag{31}$$

— eine Vorschrift, die sich bekanntlich sehr allgemein begründen läßt und auch Diracs relativistischer Theorie zugrunde liegt — und die Definition (20), so folgen aus der Hamiltonschen Funktion (24) die Maxwellschen Gleichungen für $\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, t)$ und $\mathfrak{H}(\mathfrak{r}, t)$ für den leeren Raum. Zum Beispiel findet man aus (20):

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} = \frac{V}{c}\int dK_s \dot{\mathfrak{E}}_s e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}}.$$

Nach (31), (26), (27), (29) ist aber

$$\dot{\mathfrak{E}}_s = -2\pi i \nu_s \mathfrak{E}_s,$$

also

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} = -V\int dK_s \frac{2\pi i \nu_s}{c}\mathfrak{E}_s e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}}.$$

Endlich folgt aus (25)

$$\frac{2\pi\nu_s}{c}\mathfrak{E}_s = -[\mathfrak{k}_s \mathfrak{H}_s],$$

also

$$\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} = V\int dK_s i[\mathfrak{k}_s \mathfrak{H}_s] e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} = V \operatorname{rot}\int dK_s \mathfrak{H}_s e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} = \operatorname{rot}\mathfrak{H}.$$

In dieser Formulierung scheint uns die Bedeutung der komplexen Feldgrößen klarer zu werden als sonst: sie sind die natürlichen generalisierten Koordinaten des Kontinuums. Ihre Einführung in eine von der Fourierzerlegung unabhängige Feldtheorie ist hiernach eigentlich nicht recht naturgemäß.

§ 6. Hamiltonsche Funktion und Feldgleichungen. Zu der Feldenergie (24) gehört der Impuls

$$\mathfrak{Z}_F = \frac{1}{c}\sum_s \frac{1}{\Delta K_s}[\mathfrak{E}_s^* \mathfrak{H}_s], \tag{32}$$

der sich mit Rücksicht auf (26)

$$\mathfrak{Z}_F = \frac{1}{c}\sum_s \frac{\mathfrak{s}_s}{\Delta K_s} a_{s\lambda}^* a_{s\lambda} \tag{33}$$

schreiben läßt. Mit (24) und (32) bilden wir als Hamiltonsche Funktion des Feldes

$$H_F = E_F + c\alpha \mathfrak{Z}_F. \tag{34}$$

Ferner setzen wir in (18) nunmehr $^1/_2(\mathfrak{E}_s + \mathfrak{E}_s^*)$ und $^1/_2(\mathfrak{H}_s + \mathfrak{H}_s^*)$ für $\mathfrak{E}_s$ und $\mathfrak{H}_s$ ein; außerdem ist es übersichtlicher, $\varrho_1\sigma = \alpha$ und $\varrho_2\sigma = -i\varrho_3\varrho_1\sigma = -i\varrho_3\alpha$ zu schreiben; dadurch wird (18) zu

$$H_W = -\frac{ie}{2}\sum_s \frac{1}{k_s}\{\varrho_2(\alpha, \mathfrak{E}_s + \mathfrak{E}_s^*) - \varrho_3(\alpha, \mathfrak{H}_s + \mathfrak{H}_s^*)\}\, S. \tag{35}$$

Die gesamte Hamiltonfunktion besteht dann aus der Summe

$$H = H_M + H_W + H_F \tag{36}$$

mit dem Materieteil

$$H_M = -(\alpha, c\mathfrak{p} + e\mathfrak{A}) - eV - mc^2\varrho_3, \tag{37}$$

der die Potentiale $\mathfrak{A}$, V äußerer Felder enthält. Unter diesen verstehen wir mit Born und Jordan[1]) mathematische Hilfsgrößen, die, gewissermaßen durch Probieren, so bestimmt sind, daß sich damit bis auf die Berücksichtigung der Strahlungsrückwirkung die Erwartungswerte richtig berechnen lassen. Die Wellengleichung ist dann

$$(W - H)\psi = 0. \tag{38}$$

Hinsichtlich des Strahlungsteils läßt sie sich wie in I und II als Wellengleichung in einem unendlich vieldimensionalen Raume auffassen.

Die Behandlung von (38) wird den Rest dieser Arbeit bilden. Es möge zuvor ganz kurz auf ein System von Feldgleichungen hingewiesen werden, das man erhält, wenn man mit einer normierten Lösung ψ des ungestörten Problems die Funktion

$$\mathsf{H} = \int \psi^*(H_F + H_W)\,\psi\, d\tau \tag{39}$$

bildet und diese als zeitabhängige Hamiltonfunktion für die $\mathfrak{E}_s$, $\mathfrak{H}_s$ betrachtet. Wegen der angenommenen Normierung ist

$$\int \psi^* E_F \psi\, d\tau = E_F,$$

ferner sei

$$\int \psi^*\alpha\,\mathfrak{J}_F\,\psi\, d\tau = -\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{J}_F, \quad -\frac{\mathfrak{v}}{c} = \int \psi^*\alpha\,\psi\, d\tau;$$

endlich setzen wir zur Abkürzung

$$e\int \psi^*\varrho_\mu\alpha S\,\psi\, d\tau = \mathfrak{i}_{s\mu}/c \qquad \mu = 2, 3, \tag{40}$$

also

$$\int \psi^* H_W\,\psi\, d\tau = -\frac{i}{2c}\sum_s \frac{1}{k_s}\{(\mathfrak{E}_s + \mathfrak{E}_s^*)\,\mathfrak{i}_{s2} - (\mathfrak{H}_s + \mathfrak{H}_s^*)\,\mathfrak{i}_{s3}\}\cdot \tag{41}$$

Aus den V.-R. (28) folgt

$$\left.\begin{aligned}(\alpha\mathfrak{E}_s^*)\,\mathfrak{E}_s - \mathfrak{E}_s\,(\alpha\mathfrak{E}_s^*) &= \gamma_s k_s^2\,[\mathfrak{s}_s\,[\mathfrak{s}_s\alpha]],\\ (\alpha\mathfrak{H}_s^*)\,\mathfrak{E}_s - \mathfrak{E}_s\,(\alpha\mathfrak{H}_s^*) &= \gamma_s k_s^2\,[\mathfrak{s}_s\alpha],\end{aligned}\right\} \tag{42}$$

[1]) A. a. O. § 35.

also mit (39) und mit der Bedeutung (28) von γ_s für $\dot{\mathfrak{E}}_s = \frac{2\pi i}{h}(H\mathfrak{E}_s - \mathfrak{E}_s H)$:

$$\dot{\mathfrak{E}}_s = -2\pi i \nu_s \mathfrak{E}_s \left(1 - \frac{\mathfrak{v}\mathfrak{s}_s}{c}\right) + \frac{1}{2} \Delta K_s \left([\mathfrak{s}_s [\mathfrak{s}_s \mathfrak{i}_{s2}]] - [\mathfrak{s}_s \mathfrak{i}_{s3}]\right).$$

Bildet man $\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}}(\mathfrak{r}, t)$ wie in §5, so erscheint rechterhand erstens rot $\mathfrak{H}$, ferner

$$V \int dK_s i \mathfrak{E}_s \frac{\mathfrak{v}\mathfrak{k}_s}{c} e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} = V \int dK_s i \left[\mathfrak{k}_s \left[\mathfrak{E}_s \frac{\mathfrak{v}}{c}\right]\right] e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}}$$
$$= V \operatorname{rot} \int dK_s \left[\mathfrak{E}_s \frac{\mathfrak{v}}{c}\right] e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} = \operatorname{rot}\left[\mathfrak{E} \frac{\mathfrak{v}}{c}\right],$$

endlich, mit Rücksicht auf (23), ein Glied

$$\frac{1}{2c} \int dK_s \left([\mathfrak{s}_s [\mathfrak{s}_s \mathfrak{i}_{s2}]] - [\mathfrak{s}_s \mathfrak{i}_{s3}]\right) e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}},$$

das sich mit dem von Landau und Peierls[1]) eingeführten Operator $\sqrt{\Delta}$ aus

$$\int dK_s \mathfrak{i}_{s\mu} e^{i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r}} = \mathfrak{i}_\mu \qquad \mu = 2, 3 \tag{43}$$

ableiten läßt. Im ganzen ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} - \operatorname{rot}\left(\mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{E}\right]\right) &= \frac{1}{2c}\frac{\operatorname{rot}}{\sqrt{\Delta}}\left(\frac{\operatorname{rot}}{\sqrt{\Delta}}\mathfrak{i}_2 - \mathfrak{i}_3\right), \\ \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} + \operatorname{rot}\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]\right) &= -\frac{1}{2c}\frac{\operatorname{rot}}{\sqrt{\Delta}}\left(\frac{\operatorname{rot}}{\sqrt{\Delta}}\mathfrak{i}_3 + \mathfrak{i}_2\right), \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} = 0, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{H} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Man darf vielleicht hoffen, auf ähnliche Weise einmal ein geschlossenes System von Feldgleichungen im Sinne des alten Schrödingerschen Programms[2]) herzustellen, dergestalt, daß die aus diesen Gleichungen berechneten Potentiale, zu den äußeren Feldern der Wellengleichung hinzugefügt, die Strahlungskorrektion ergeben. Wegen der Linearität aller Beziehungen brauchte man dabei Quantenbedingungen für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nicht weiter zu berücksichtigen. Diese Felder würden jedoch bloße Hilfsgrößen bleiben, und die eigentlich beobachtbaren Größen wären mit den korrigierten ψ aus

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} - \operatorname{rot}\mathfrak{H} &= e\psi^* \alpha \psi, \\ \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} + \operatorname{rot}\mathfrak{E} &= 0, \\ \operatorname{div}\mathfrak{E} = e\psi^*\psi, \qquad \operatorname{div}\mathfrak{H} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

[1]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **62**, 188, 1930.
[2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **82**, 265, 1927.

zu berechnen. Bei der Berechnung der *Intensitäten* müssen dann die Quantenbedingungen herangezogen werden. Hierfür hat Heisenberg ein einfaches Verfahren angegeben[1]), so daß auch dieser Übergang ohne Schwierigkeiten erfolgt.

Eine genauere Diskussion von (44) soll hier nicht versucht werden. Wir führen die Gleichungen hauptsächlich in der Absicht an, zu zeigen, wie man sich bei dieser Formulierung der Theorie die *Befreiung von der Fourierzerlegung des Feldes* denken kann, und wie die Wechselwirkungsenergie auf natürliche Weise zu *strom*artigen Gliedern auf der rechten Seite der Feldgleichungen Anlaß gibt (vgl. § 4). Das Glied mit $\mathfrak{v}$ rührt von dem Strahlungsimpulse in H_F her und hängt offenbar mit dem Comptoneffekt zusammen. Ebenso wie in der Lichtquantentheorie geht hier die Elektronenladung nicht explizit ein. Es gehört aber wohl sicher nicht an diese Stelle, weil $\mathfrak{v}$ gar keine Feldgröße ist.

§ 7. Umeichung und Energiebestimmung. Die Wellengleichung (38) lautet explizit bei Einsetzung der Werte (26) und (29) für die Feldoperatoren und mit $W = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$, $\mathfrak{p} = \frac{h}{2\pi i}\nabla$:

$$\left\{\left(-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} + eV\right) + \left(\alpha, \frac{hc}{2\pi i}\nabla + e\mathfrak{A}\right) + \varrho_3 mc^2\right\}\psi - \sum_{s\lambda} M_{s\lambda} h\nu_s (1 + \alpha\mathfrak{s}_s)\,\psi$$
$$- ie\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} K_{s\lambda}\left(M_{s\lambda}^{1/2} e^{+i w_{s\lambda}} + e^{-i w_{s\lambda}} M_{s\lambda}^{1/2}\right) S\,\psi = 0. \tag{46}$$

Dabei wurde zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} K_{s1} &= \frac{(\alpha\mathfrak{m}_s)\,\varrho_2 - (\alpha\mathfrak{n}_s)\,\varrho_3}{\sqrt{2}}, \\ K_{s2} &= \frac{(\alpha\mathfrak{m}_s)\,\varrho_3 + (\alpha\mathfrak{n}_s)\,\varrho_2}{\sqrt{2}} \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

gesetzt. Bei der Bestimmung der Eigenwerte dieser Gleichung nach der Störungstheorie tritt eine Schwierigkeit auf. Man hat als Störungsfunktion außer dem Gliede mit e das Glied mit dem Strahlungsimpulse $\sum_{s\lambda} M_{s\lambda} h\nu_s \mathfrak{s}_s$ zu betrachten, weil es die Geschwindigkeitsmatrix α enthält. Es ist naheliegend, die Transformation

$$\psi = \Psi e^{\frac{2\pi i}{h}\sum_{s\lambda} M_{s\lambda}\frac{h\nu_s}{c}(\mathfrak{r}\mathfrak{s}_s)} \tag{49'}$$

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. (5) **9**, 338, 1931.

zu machen; hierdurch fällt das fragliche Glied heraus, und in der eigentlichen Störungsfunktion verwandeln sich die Feldoperatoren in

$$M_{sl}^{1/2} e^{-i t_s \tau + i w_{sl} \lambda} \quad \text{und} \quad e^{i t_s \tau - i w_{sl} \lambda} M_{sl}^{1/2}.$$

Diesen sehr natürlichen Übergang hatten wir in § 4 im Auge, als gesagt wurde, daß der Strahlungsimpuls in der Hamiltonschen Funktion den Wellencharakter der Kopplungskräfte nach sich ziehe. Diese Wellen werden nun von dem Operator S mitergriffen, denn er ist nur mit $e^{i w_s t - i t_s \tau}$, aber nicht mit $e^{i w_s t}$ oder $e^{i t_s \tau}$ einzeln vertauschbar. Soweit man sich von der Wirksamkeit dieses Operators ein Bild machen kann, sollte man aber erwarten, daß sie sich gerade *nicht* auf diese Störwellen erstreckt, sondern daß die Störung (vgl. den Schluß von § 3) erst an den *Strom* herantritt. Rechnet man beide Möglichkeiten durch, so erhält man, wie zu erwarten war, eine endliche Energie nur, wenn diese Terme dem Operator *entzogen* bleiben[1]); das läßt sich aber nicht einfach durch die Faktorenfolge zum Ausdruck bringen, weil die Feldoperatoren und der Mittelungsoperator auf dieselbe Funktion wirken und eben die *Funktion* transformiert wird. Es bietet sich aber die Möglichkeit dazu, wenn man bemerkt, daß die Transformation (49′) wegen der Konstanz der M äquivalent einer *Umeichung* im Weylschen Sinne ist, und daß man bei bestehender Eichinvarianz die gewünschte Elimination auch dadurch herbeiführen kann, daß man nicht die ψ-Funktion, sondern das Viererpotential transformiert. Die Eichinvarianz[2]) ist durch den Operator S zunächst zerstört; um sie wiederherzustellen, muß man vor und hinter dem Operator mit

$$e^{-\frac{2\pi i e}{hc}\int A_k \, dx_k} \quad \text{bzw.} \quad e^{+\frac{2\pi i e}{hc}\int A_k \, dx_k}$$

multiplizieren (A_k-Komponenten des Vierervektorpotentials, $k = 1, 2, 3, 4$). Der Integrand $A_k \, dx_k$ ist im allgemeinen kein vollständiges Differential. Über die Wahl eines natürlichen Integrationsweges existieren sehr interessante Untersuchungen von Schrödinger[3]) und London[4]). Für den vorliegenden

[1]) Am Schlusse von II wurde durch einen Irrtum unberechtigterweise so verfahren. Wenn man richtig rechnet, konvergiert auch dort das System (58) nicht mehr.

[2]) Hierüber ein Referat A. Landés, Handb. d. Physik XX, Kap. 8, VI. Über die neuere Auffassung Weyls siehe Naturwissenschaften **19**, 49, 1931. Die Eichinvarianz wurde zuerst von W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **59**, 168, 1930 als Prinzip herangezogen, weil sie die Erhaltung der Elektrizität ausspricht. Der ursprüngliche Anlaß ist auch hier eine unerwünschte Nichtvertauschbarkeit.

[3]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **12**, 13, 1922.

[4]) F. London, ZS. f. Phys. **42**, 375, 1927.

Zweck wird aber nur Invarianz gegenüber Umeichungen mit *linearen* Transformationsfunktionen, d. h. Änderungen der Potentialkonstanten, erfordert, und hierfür genügt es, einfach mit

$$e^{-\frac{2\pi i e}{hc} A_k x_k} \quad \text{und} \quad e^{+\frac{2\pi i e}{hc} A_k x_k}$$

zu multiplizieren. Wählt man jetzt die Faktorenfolge

$$e^{-i\varkappa A_k x_k} M_{s\lambda}^{1/2} e^{i w_{s\lambda}} S e^{i\varkappa A_k x_k} \psi$$

$$= e^{-i\varkappa A_k x_k} \int_0^\infty e^{-i\varkappa(\mathfrak{A}' \mathfrak{s}_s - V') l_0 \zeta} M_{s\lambda}^{1/2} e^{i w_{s\lambda}} e^{i\varkappa A_k' x_k} \psi' \, d\zeta \quad (48)$$

$\left(\varkappa = \frac{2\pi e}{hc}, \ \mathfrak{A} = A_1, A_2, A_3, \ V = -iA_4;\right.$ unter dem Integral sind die A_k' und ψ' vom Argumente $\mathfrak{r} - \mathfrak{s}_s l_0 \zeta$, $t - \frac{l_0}{c}\zeta$ zu nehmen$\left.\right)$, so wird bei den folgenden Umeichungen der orts- oder zeitabhängige Anteil des Feldoperators von der Mittelung nicht mitergriffen. Die Eich*invarianz* besteht danach natürlich nur noch für lineare Transformationsfunktionen, die mit dem Feldoperator vertauschbar sind (vgl. unten, § 10, die Behandlung von *Übergangsprozessen*). — Es soll nicht bestritten werden, daß der Ansatz (48) ziemlich künstlich und die Lösung dieser Schwierigkeit noch sehr verbesserungsbedürftig ist. Es ist aber bemerkenswert, daß man auch hier wieder auf das Weylsche Postulat geführt wird.

Wir machen jetzt die Umeichung $A_k \to A_k + \frac{\partial \chi}{\partial x_k}$

$$\chi = \frac{1}{e} \sum_{s\lambda} M_{s\lambda} h \nu_s (\mathfrak{s}_s \mathfrak{r}) \qquad \begin{matrix} e\mathfrak{A} \to e\mathfrak{A} + \sum_{s\lambda} M_{s\lambda} h \nu_s \mathfrak{s}_s \\ eV \to eV. \end{matrix} \quad (49)$$

Der Ausdruck (48) geht dadurch über in

$$e^{-i\varkappa A_k x_k} \int_0^\infty e^{-\frac{2\pi i}{hc} \sum_{t\mu} M_{t\mu}' h \nu_t \mathfrak{s}_t \mathfrak{s}_s l_0 \zeta} M_{s\lambda}^{1/2} e^{-i\mathfrak{k}_s \mathfrak{r} + i w_{s\lambda}} [e^{i\varkappa A_k x_k} \psi(\mathfrak{r}, t)] \, d\zeta.$$

Die Klammer [] deutet das veränderte Argument an. Setzt man schließlich

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h} W t} \sum_n \psi_n(\mathfrak{r}) \, a_n (M_{11}, M_{12}, \ldots),$$

wobei die ψ_n der Diracschen Gleichung genügen[1]):

$$E_n \psi_n \varrho_3 + eV \psi_n + \left(\alpha, \frac{hc}{2\pi i} \nabla + e\mathfrak{A}\right) \psi_n + mc^2 \varrho_3 \psi_n = 0, \quad (*)$$

[1]) Über die Schreibweise siehe II (12).

so erhält man nach Multiplikation mit $\psi_m^\dagger$ und Integration die folgende Störungsgleichung für W:

$$\{W-(E_m\varrho_3+\sum_{s\lambda}M_{s\lambda}h\nu_s)\}a_m(M_{11}\ldots)$$
$$-ie\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}\sum_n\{M_{s\lambda}^{1/2}A_{mn}^{-s\lambda}a_n(M_{s\lambda}-1)$$
$$+(M_{s\lambda}+1)^{1/2}A_{mn}^{s\lambda}a_n(M_{s\lambda}+1)\}=0 \qquad (50)$$

mit der Bedeutung

$$A_{mn}^{\pm s\lambda}=\int_0^\infty d\zeta\, e^{\frac{2\pi i}{hc}\left(W-\sum_{t\mu}M_{t\mu}h\nu_t\varepsilon_s\varepsilon_t\right)l_0\zeta}\iiint\psi_m^\dagger e^{-i\varkappa A_k x_k}K_{s\lambda}e^{\pm i\mathfrak{l}_s\mathfrak{r}}[\psi_n e^{i\varkappa A_k x_k}]dxdydz,$$
$$[f(\mathfrak{r},t)]=f\left(\mathfrak{r}-\varepsilon_s l_0\zeta,t-\frac{l_0}{c}\zeta\right)\qquad \varkappa=\frac{2\pi e}{hc}. \qquad (51)$$

§ 8. Energie der freien, geladenen Partikel. Zur Prüfung, ob das Eigenwertproblem (50) auf eine endliche Energie führt, wurden für die ψ die Eigenfunktionen eines frei bewegten Elektrons eingesetzt. Über ihre Darstellung mit Hilfe der Diracschen Matrizen und genauere Einzelheiten der Rechnung sehe man die Ausführungen in II, § 4 und in den dort zitierten Arbeiten von Waller und Oppenheimer ein. Man erhält durch Ausführung von (51), wenn man den bei der Integration nach ζ auftretenden, unbestimmten Term unberücksichtigt läßt (vgl. § 3 dieser Arbeit)

$$\{W-(H_\mathfrak{p}+\sum_{s\lambda}M_{s\lambda}h\nu_s)\}b(\mathfrak{p},M_{11}M_{12}\ldots)$$
$$+e\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}mc^2K_{s\lambda}\left\{M_{s\lambda}^{1/2}\frac{b(\mathfrak{p}+\mathfrak{l}_s,M_{s\lambda}-1)}{W-c\mathfrak{P}\varepsilon_s-h\nu_s}\right.$$
$$\left.+(M_{s\lambda}+1)^{1/2}\frac{b(\mathfrak{p}-\mathfrak{l}_s,M_{s\lambda}+1)}{W-c\mathfrak{P}\varepsilon_s+h\nu_s}\right\}=0. \qquad (52)$$

Zur Abkürzung wurde der Gesamtimpuls

$$\mathfrak{p}+\sum_{t\mu}M_{t\mu}\mathfrak{l}_t=\mathfrak{P} \qquad (53)$$

gesetzt; die übrigen hier nicht erklärten Bezeichnungen sind die früheren. Die ungestörte Gleichung für $b(\mathfrak{p},00\ldots)$

$$(W-H_\mathfrak{p})\,b(\mathfrak{p},00\ldots)=0$$

liefert, wenn man annimmt, daß die Partikel den Impuls $\mathfrak{p}=\mathfrak{p}_0$ habe,

$$b(\mathfrak{p},00\ldots)=\delta(\mathfrak{p}-\mathfrak{p}_0)\qquad W=E_{\mathfrak{p}_0}. \qquad (54)$$

Alle übrigen b sind hiernach nur noch für solche $\mathfrak{p}$, $M_{s\lambda}$-Werte erklärt, für die $\mathfrak{P}=\mathfrak{p}_0$ ist; man kann daher die Relation

$$\mathfrak{p}=\mathfrak{p}_0-\sum_{t\mu}M_{t\mu}\mathfrak{l}_t$$

benutzen, um p aus den Gleichungen (52) zu vertreiben. Es ergibt sich wegen $H_p = -c(\alpha p) - mc^2\varrho_3$:

$$\Big\{W + c(\alpha \mathfrak{p}_0) + mc^2\varrho_3 - \sum_{t\mu} M_{t\mu} h\nu_t (1 + \alpha \mathfrak{s}_t)\Big\}\, b(\mathfrak{p}_0 - \Sigma, M_{11}, M_{12} \ldots)$$
$$+ e\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2} mc^2 K_{s\lambda}\left\{M_{s\lambda}^{1/2}\frac{b(\mathfrak{p}_0 - \Sigma + \mathfrak{l}_s, M_{s\lambda} - 1)}{W - c\mathfrak{p}_0\mathfrak{s}_s - h\nu_s}\right.$$
$$\left. + (M_{s\lambda}+1)^{1/2}\frac{b(\mathfrak{p}_0 - \Sigma - \mathfrak{l}_s, M_{s\lambda}+1)}{W - c\mathfrak{p}_0\mathfrak{s}_s + h\nu_s}\right\} = 0. \quad (55)$$

Nachdem in der vorangegangenen Arbeit die Lösbarkeit der entsprechenden, wegen der unrichtigen Feldquantelung komplizierteren Gleichung II (58) nur abgeschätzt wurde, haben wir hier, um auch über die praktische Ausführbarkeit und die Zahlenverhältnisse ein Bild zu gewinnen, für die *ruhende* Partikel ($\mathfrak{p}_0 = 0$) die Rechnung in nullter, erster und zweiter Näherung einmal vollständig durchgeführt. Man wird von einer vernünftigen Theorie erwarten, daß sie in diesem einfachsten aller möglichen Probleme auf einfache Formeln führt, und das ist auch der Fall, wenn schon die lichtquantentheoretische Schreibweise gelegentlich längere Umformungen nötig macht.

Um auf dimensionslose Größen zu kommen, drücken wir alle Energien in Vielfachen von mc^2 aus:

$$\left.\begin{aligned} W = mc^2\cdot\eta, \quad h\nu_s = mc^2\cdot s, \quad h\nu_t = mc^2\cdot t \text{ usw.,} \\ \frac{\gamma_s}{2} = m^2c^4\frac{s\,\Delta s\,\Delta\Omega_s}{8\pi^2 hc} \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

($\Delta\Omega_s$ ein Raumwinkelelement). Es bleibt als einziger Parameter die Feinstrukturkonstante

$$\gamma = \frac{2\pi e^2}{hc} = 0{,}0916 \quad (57)$$

(in Heavisideschen Einheiten). Ferner transformieren wir

$$b(\mathfrak{p}, \ldots M_{s\lambda} \ldots M_{t\mu} \ldots)$$
$$= \left(s\,\Delta s\frac{\Delta\Omega_s}{4\pi}\right)^{\frac{M_{s\lambda}}{2}}\left(t\,\Delta t\frac{\Delta\Omega_t}{4\pi}\right)^{\frac{M_{t\mu}}{2}}(\ldots)\,c(\mathfrak{p}/mc^2, \ldots M_{s\lambda} \ldots M_{t\mu} \ldots). \quad (58)$$

Danach kann in dem Gliede mit $M_{s\lambda} + 1$ der Störungsfunktion in (55) zum Integral übergegangen werden, da die Glieder mit $M_{s\lambda} \neq 0$ an Zahl

wesentlich endlich sind und nicht besonders hervorgehoben zu werden brauchen. Die Gleichungen für die c lauten:

$$\left.\begin{aligned}
&\{\eta+\varrho_3\}\,c(0)+\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}\sum_{\lambda}\iint s\,ds\,\frac{d\Omega_s}{4\pi}K_{s\lambda}\frac{c(-s,1_{s\lambda})}{\eta+s}=0,\\
&\{\eta+\varrho_3-s(1+\alpha\mathfrak{s}_s)\}\,c(-s,1_{s\lambda})+\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}K_{s\lambda}\frac{c(0)}{\eta-s}\\
&\qquad+\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}\sum_{\mu}\iint t\,dt\,\frac{d\Omega_t}{4\pi}K_{t\mu}\frac{c(-s-t,1_{s\lambda},1_{t\mu})}{\eta+t}=0,\\
&\{\eta+\varrho_3-s(1+\alpha\mathfrak{s}_s)-t(1+\alpha\mathfrak{s}_t)\}\,c(-s-t,1_{s\lambda},1_{t\mu})\\
&\qquad+\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}K_{s\lambda}\frac{c(-t,1_{t\mu})}{\eta-s}\\
&\qquad+\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}K_{t\mu}\frac{c(-s,1_{s\lambda})}{\eta-t}+\ldots=0\\
&\qquad\text{usw.}
\end{aligned}\right\}\tag{59}$$

Dabei wurden Glieder mit $c(-s-t-r,\,1_{s\lambda},1_{t\mu},1_{r\nu})$ usw. weggelassen. Die Näherung erfolgt unter Berücksichtigung der Kleinheit von

$$\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}=0{,}0482.\tag{60}$$

In nullter Näherung hat man einfach $(\eta+\varrho_3)\,c(0)=0$, d. h., wenn man von den negativen Energien absieht

$$\eta=1\qquad W=mc^2\qquad c_1(0)=c_2(0)=0.\tag{61}$$

Hiermit wird in die zweite Gleichung eingegangen und unter Vernachlässigung des Integrals, das um eine Ordnung kleiner ist als das andere Glied mit γ, hieraus und aus der ersten Gleichung ein neuer Wert für η bestimmt. Mit diesem geht man in die dritte Gleichung ein usf. Da $c(-s,1_{s\lambda})$ der zweiten Gleichung zufolge von der Größenordnung $\gamma^{1/2}/2\pi\cdot c(0)$ ist, wird die erste Korrektion von der Größenordnung $\gamma/(2\pi)^2$, die zweite proportional $\gamma^2/(2\pi)^4$ usw.

Durch Multiplikation mit

$$[(1+\varrho_3)-s(1+\alpha\mathfrak{s}_s)]^{-1}=-\frac{1}{2s}[(1-\varrho_3)-s(1-\alpha\mathfrak{s}_s)]$$

folgt, wegen $(1-\alpha\mathfrak{s}_s)K_{s\lambda}=0$ für $\lambda=1$ und $\lambda=2$, aus der zweiten Gleichung (59)

$$c(-s,1_{s\lambda})=\frac{\gamma^{1/2}}{2\pi}\,\frac{1-\varrho_3}{2}K_{s\lambda}\frac{c(0)}{s(1-s)}\tag{62}$$

und durch Einsetzen in die erste:

$$(\eta + \varrho_3)\, c(0) + \frac{\gamma}{(2\pi)^2} \sum_\lambda \int \frac{d\Omega_s}{4\pi} K_{s\lambda} \frac{1 - \varrho_3}{2} K_{s\lambda}\, c(0) \int_0^\infty \frac{ds}{1 - s^2} = 0. \quad (63)$$

Um den Wert von $\int_0^\infty \frac{ds}{1-s^2}$ anzugeben, muß man wissen, wie die Integration in der Nähe der Sprungstelle des Integranden zu verstehen ist. Die Integration ist ein mathematischer Ersatz für eine Summation, bei der die Summanden immer nur für gewisse *Bereiche* Δs definiert sind. Es ist also naturgemäß, unter dem Integral den Limes

$$\int_0^\infty \frac{ds}{1-s^2} = \lim_{\varepsilon \to 0} \left\{ \int_0^{1-\varepsilon} \frac{ds}{1-s^2} + \int_{1+\varepsilon}^\infty \frac{ds}{1-s^2} \right\} \quad (64)$$

zu verstehen. Dieser ist aber gleich *Null*; folglich bleibt es auch in dieser Näherung bei (61), und man kann mit $\eta = 1$ in die nächste Näherung eingehen. Während früher die Konvergenz bereits auf dieser Stufe der Näherung verloren ging, ist sie also jetzt durchaus gewahrt. Sie ist aber sehr genau ausgewogen; ein Faktor s zuviel oder zuwenig würde sie bereits zerstören. Wir haben deshalb auch die zweite Näherung noch durchgeführt. Es zeigt sich, daß auch hier der Formalismus überall richtig ineinandergreift.

§ 9. Zweite Näherung. Man hat jetzt von dem Gleichungssystem in dem Umfange Gebrauch zu machen, wie es in (59) aufgeschrieben ist. Die Auflösung der dritten Gleichung erfolgt ähnlich wie in (62). Beim Einsetzen in die zweite entsteht ein System von Integralgleichungen wie II (60). Um es aufzulösen, ist es zweckmäßig, zunächst folgendermaßen zu transformieren:

$$c(-s, 1_{s\lambda}) = [(1 + \varrho_3) - s(1 + \alpha \mathfrak{s}_s)]^{-1} y(-s, 1_{s\lambda}) \quad (65)$$

und hierauf y nach Potenzen von $\gamma^{1/2}/2\pi$ zu entwickeln:

$$y(-s, 1_{s\lambda}) = \frac{\gamma^{1/2}}{2\pi} y_0(-s, 1_{s\lambda}) + \frac{\gamma^{3/2}}{(2\pi)^3} y_1(-s, 1_{s\lambda}) + \cdots \quad (66)$$

Damit ergibt sich eine eindeutige Lösung. Es ist praktisch, für die sich oft wiederholende Matrix $(1 - \varrho_3)/2$ eine besondere Bezeichnung einzuführen. Wir setzen, zugleich mit Rücksicht auf das Spätere:

$$\frac{1 + \varrho_3}{2} = \begin{vmatrix} 1&0&0&0 \\ 0&1&0&0 \\ 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \end{vmatrix} = \tau_1, \qquad \frac{1 - \varrho_3}{2} = \begin{vmatrix} 0&0&0&0 \\ 0&0&0&0 \\ 0&0&1&0 \\ 0&0&0&1 \end{vmatrix} = \tau_2. \quad (67)$$

Man beachte: $\tau_1^2 = \tau_1$, $\tau_2^2 = \tau_2$, $\tau_1 \tau_2 = 0$. Die Lösung $y(-s, 1_{s\lambda})$, mit (65) in die erste Gleichung (59) eingetragen, liefert schließlich

$$(\eta + \varrho_3)\, c(0) + \frac{\gamma^2}{(2\pi)^4} \sum_{\lambda\mu} \iint \frac{d\Omega_s}{4\pi} \frac{d\Omega_t}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{ds}{1-s^2} \frac{dt}{1-t^2} \frac{1}{s+t-st(1-\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t)}$$

$$\cdot \left\{ K_{s\lambda} \tau_3 K_{t\mu} \tau_2 K_{s\lambda} \tau_2 K_{t\mu} + \frac{t}{s} K_{s\lambda} \tau_3 K_{t\mu} \left(\tau_2 - \frac{s}{2}(1 - \alpha \mathfrak{s}_s) \right) K_{t\mu} \tau_2 K_{s\lambda} \right\} c(0) = 0. \quad (68)$$

Die Unsymmetrie bezüglich s und t im zweiten Gliede der Klammer ist nur scheinbar und kann durch geeignete Schreibweise ausgeglichen werden. Durch Ausführung der *Summationen* erhält man, am kürzesten mit Berücksichtigung der Beziehung $K_{s2} = i K_{s1} \varrho_1$:

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\lambda\mu} K_{s\lambda} \tau_\gamma K_{t\mu} \tau_3 K_{s\lambda} \tau_3 K_{t\mu} \\ &= -\tfrac{1}{4} \{ [\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t]^2 + \alpha (\mathfrak{s}_t + \mathfrak{s}_s)(1 - \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t) + i\sigma [\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t](1 - \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t) \} \\ &\quad + \frac{\varrho_3}{4} \{ [\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t]^2 + \alpha (\mathfrak{s}_t - \mathfrak{s}_s)(1 - \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t) - i\sigma [\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t](1 + \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t) \}, \\ &\sum_{\lambda\mu} K_{s\lambda} \tau_3 K_{t\mu} \left\{ \tau_2 - \frac{s}{2}(1 - \alpha \mathfrak{s}_s) \right\} K_{t\mu} \tau_2 K_{s\lambda} \\ &\qquad = (1 + \alpha \mathfrak{s}_s) \{ 1 - s(1 - \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t) \}. \end{aligned}\right\} \quad (69)$$

Zur Ausführung der *Winkelintegrationen* führe man die orthogonalen Einheitsvektoren

$$\mathfrak{s} = \frac{\mathfrak{s}_t + \mathfrak{s}_s}{2 \cos \gamma/2}, \qquad \mathfrak{m} = \frac{\mathfrak{s}_t - \mathfrak{s}_s}{2 \sin \gamma/2}, \qquad \mathfrak{n} = \frac{[\mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t]}{\sin \gamma} \quad (70)$$

($\cos \gamma = \mathfrak{s}_s \mathfrak{s}_t$) ein. Sie lassen sich durch drei Eulersche Winkel ϑ, φ, ψ bestimmen. Das Raumwinkelelement transformiert sich mit der Determinante 1:

$$d\Omega_s\, d\Omega_t = d\cos\vartheta\, d\varphi\, d\cos\gamma\, d\psi. \quad (71)$$

Hiernach mitteln sich alle Glieder mit Spinvektoren heraus — wie zu erwarten war, da durch das Problem kein Vektor ausgezeichnet ist, mit dem sie einen Skalar bilden könnten — und es bleibt einfach

$$\{\eta + \varrho_3\}\, c(0) - \frac{1}{4} \frac{\gamma^2}{(2\pi)^4} \{A \tau_3 + B\}\, c(0) = 0 \quad (72)$$

mit der Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} A &= \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{ds\,dt}{(1-s^2)(1-t^2)} \int_0^\pi \frac{\sin^3\gamma\,d\gamma}{s+t-st(1-\cos\gamma)}, \\ B &= \int_0^\infty\int_0^\infty \frac{ds\,dt}{(1-s^2)(1-t^2)} \int_0^\pi \frac{\sin\gamma\,d\gamma}{s+t-st(1-\cos\gamma)} \left|(t+s)(1-\cos\gamma)-\left(\frac{t}{s}+\frac{s}{t}\right)\right|. \end{aligned}\right\} \quad (73)$$

Mit der Substitution $t/s = p$, $1/s + 1/t - 1 = q$ kann man die Integrationen bis auf eine ausführen. Es bleibt

$$\left.\begin{aligned} A &= \int_{-1}^\infty \left\{(1-q^2)\ln\frac{q+1}{|q-1|}+2q\right\} h(q+1)\,dq, \\ B &= \int_{-1}^\infty 2\ln\frac{q+1}{|q-1|}\cdot h(q+1)\,dq \\ h(q) &= \frac{1}{q}\left\{\frac{q+1}{q+2}\ln(q+1)+\frac{q-1}{q-2}\ln|q-1|\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (74)$$

wofür wir durch numerische Auswertung $A = 4{,}61$ und $B = 12{,}94$ finden ($\pm 0{,}01$). Gleichung (72) zufolge muß entweder

$$\eta + 1 - \frac{1}{4}\frac{\gamma^2}{(2\pi)^4} B = 0,$$

oder

$$\eta - 1 - \frac{1}{4}\frac{\gamma^2}{(2\pi)^4}(A+B) = 0$$

sein. Die zweite Gleichung ergibt die positive Lösung $\eta = 1 + 2{,}36 \cdot 10^{-5}$ oder nach (56)

$$W = 1{,}0000236 \cdot mc^2. \quad (75)$$

Wir haben diese Rechnung wiedergegeben, um in Ermangelung einer geschlossenen Lösung von (55) ihre Existenz und Herstellbarkeit wenigstens bis zu einer möglichst hohen Stufe der Annäherung zu beweisen. Wenn sie für freie Elektronen besteht, darf man, wie schon früher gesagt, erwarten, daß sie allgemein besteht, weil die Selbstenergie mit äußeren Kräften nichts zu tun hat. Insofern hat auch dieses Problem als „Testobjekt" physikalische Bedeutung. Soweit die Ausdehnung der Integration nach ζ bis ∞ Schwierigkeiten bereiten sollte, dürfte es ein vernünftiger und immer ausführbarer Grenzübergang sein, einen Faktor $e^{-\varepsilon\zeta}$ einzuführen und am Schlusse ε gleich Null zu setzen. Von (75) hat bloß die Größenordnung

der Störung Interesse, die gewissermaßen das *Minimum der Rückwirkungsstörung* darstellt. Ihr numerischer Wert ist von geringer Bedeutung, weil wir noch mit der gewöhnlichen Diracschen Gleichung rechnen, ohne die Modifikation, die Schrödinger[1]) zur Vermeidung der negativen Energien vorgeschlagen hat. Wahrscheinlich verschwindet in einer ganz korrekten Theorie die Störung überhaupt.

§ 10. Gleichungen für Absorption, Emission und Zerstreuung. Durch Umeichen mit der Funktion

$$\chi = \frac{1}{e}\sum_{s\lambda} M_{s\lambda}\, h\nu_s\,(\mathfrak{s}_s\mathfrak{r} - ct) \qquad \left.\begin{aligned} e\mathfrak{A} &\to e\mathfrak{A} + \sum_{s\lambda} M_{s\lambda}\, h\nu_s\,\mathfrak{s}_s, \\ eV &\to eV + \sum_{s\lambda} M_{s\lambda}\, h\nu_s \end{aligned}\right\} \tag{76}$$

fällt in der Wellengleichung (46) der ganze Strahlungsteil heraus. Da

$$\chi\left(\mathfrak{r} - \mathfrak{s}_s l_0 \zeta,\ t - \frac{l_0}{c}\zeta\right) = \chi(\mathfrak{r}, t)$$

ist, läßt sich χ mit dem Operator S vertauschen; die folgenden Betrachtungen sind also von dem Kunstgriff in § 7 unabhängig. Nach der Umeichung kann wie gewöhnlich ψ nach den Eigenfunktionen des ungestörten Problems in der Form

$$\psi = \sum_n \psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t} a_n$$

entwickelt und können die a_n variiert werden. Wenn man auch die negativen Energien berücksichtigen will, setzt man am übersichtlichsten

$$\psi = \sum_n \psi_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n \varrho_3 t} a_n \tag{77}$$

und benutzt die leicht abzuleitende Formel

$$\begin{aligned} e^{ic_m\varrho_3} O\, e^{-ic_n\varrho_3} = {} & e^{i(c_m - c_n)\tau_1} O\tau_1 + e^{i(c_m + c_n)\tau_1} O\tau_2 \\ & + e^{-i(c_m + c_n)\tau_2} O\tau_1 + e^{-i(c_m - c_n)\tau_2} O\tau_2, \end{aligned}$$

worin c_m, c_n zwei beliebige c-Zahlen, O eine beliebige Matrix und τ_1, τ_2 die Größen (67) bedeuten. (Wir erinnern an die Schreibweise von S. 73/74 der vorangehenden Arbeit.) Das Glied mit $\tau_1 O \tau_1$ entspricht Übergängen von positiver zu positiver Energie. Es wird weiterhin nur dieses aufgeschrieben. (77) ist in die Wellengleichung (46) einzusetzen; dabei ist also die Diracsche Gleichung in der Form (*) angenommen; danach ist mit

$$e^{+\frac{2\pi i}{h} E_m \varrho_3 t}\, \psi_m^{\dagger}$$

[1]) E. Schrödinger, Berliner Akad. Ber. 1931, Nr. 3.

zu multiplizieren und über den Raum zu integrieren. Die Endformel lautet explizite (mit $t - l_0\,\zeta/c = t'$):

$$
\begin{aligned}
-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_m = e\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)^{1/2}\sum_n \Big\{ & M_{s\lambda}^{1/2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n + h\nu_s)t} \\
& \cdot i\omega_0 \int_{-\infty}^{t} e^{\frac{2\pi i}{h}U_{ns}(t-t')}\, A_{mn}^{-s\lambda}\big(\omega_0(t-t')\big)\, a_n(M_{s\lambda}-1.\,t')\,dt' \\
& + (M_{s\lambda}+1)^{1/2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n - h\nu_s)t} \\
& \cdot i\omega_0 \int_{-\infty}^{t} e^{\frac{2\pi i}{h}U_{ns}(t-t')}\, A_{mn}^{s\lambda}\big(\omega_0(t-t')\big)\, a_n(M_{s\lambda}+1,t')\,dt' \Big\} \qquad (78)
\end{aligned}
$$

mit folgender Bedeutung der A und U:

$$
\left.
\begin{aligned}
A_{mn}^{\pm s\lambda}(\zeta) &= \int \tau_1\, \psi_m^{+}\, e^{-ix A_k x_k}\, K_{s\lambda}\, e^{\pm i t_s \tau}\, [\psi_n\, e^{ix A_k x_k}]\,\tau_1 \cdot d\tau, \\
[f(\mathfrak{r},t)] &= f\Big(\mathfrak{r} - \mathfrak{s}_s\, l_0\,\zeta,\; t - \frac{l_0}{c}\,\zeta\Big), \\
U_{ns} &= E_n + \sum_{t\mu} M_{t\mu}\, h\,\nu_t\,(1 - \mathfrak{s}_s\mathfrak{s}_t).
\end{aligned}
\right\} \qquad (79)
$$

Es ist die Gleichung, die mit Formel (2) der Einleitung gemeint war. Dort wurde ω_0 an Stelle von U_{ns} geschrieben, weil im gewöhnlichen atomaren Gebiet E_n von der Größenordnung mc^2 ist. Da der hinzutretende Term wegen $\mathfrak{s}_s\mathfrak{s}_t \leqq 1$ beständig positiv ist, kann für alle ν in der schon mehrfach angedeuteten Weise durch aufeinanderfolgende Partialintegrationen nach Potenzen von U_{ns}^{-1} entwickelt werden. In erster Näherung ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_m + e\sum_{s\lambda}\left(\frac{\gamma_s}{2}\right)\sum_n^{1/2}\frac{mc^2}{U_{ns}}\Big\{ & M_{s\lambda}^{1/2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n + h\nu_s)t}\, A_{mn}^{-s\lambda}(0)\, a_n(M_{s\lambda}-1,t) \\
& + (M_{s\lambda}+1)^{1/2}\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E_m - E_n - h\nu_s)t}\, A_{mn}^{s\lambda}(0)\, a_n(M_{s\lambda}+1,t)\Big\} = 0 \qquad (80)
\end{aligned}
$$

mit

$$
A_{mn}^{\pm s\lambda}(0) = \int \tau_1\, \psi_m^{+}\, K_{s\lambda}\, e^{\pm i t_s \tau}\, \psi_n\, \tau_1 \cdot d\tau. \qquad (80')
$$

Diese Gleichung entspricht der in I (50) angegebenen (wobei aber die Energie jetzt das richtige Vorzeichen hat) und stimmt überein mit derjenigen, die aus der Heisenberg-Paulischen Theorie für Atome mit einem Elektron folgt, mit dem Unterschiede, daß K_{s1}, K_{s2} nicht gleich αm_s, αn_s, sondern gleich

$$
\frac{1}{\sqrt{2}}\{(\alpha m_s)\,\varrho_2 - (\alpha n_s)\,\varrho_3\} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}\{(\alpha m_s)\,\varrho_3 + (\alpha n_s)\,\varrho_2\}
$$

sind, und daß der Faktor mc^2/U_{ns} nur in der Grenze gleich 1 ist. Dies ist in dieser Näherung die einzige Veränderung, die dadurch eintritt, daß man mit der Rückwirkung auf den Spin und nicht auf die Ladung rechnet!

Die auf $A^{\pm s\lambda}_{mn}(0)\, a_n(M_{s\lambda} \pm 1, t)$ folgenden Reihenglieder lauten

$$\sum_{j=1}^{\infty}\left(\frac{mc^2}{i\,U_{ns}}\right)^j \cdot l_0^j \int \tau_1\, \psi_m^+ e^{-i\varkappa A_k x_k}\, K_{s\lambda}\, e^{\pm i l_s \tau}\left(\varepsilon_s \nabla + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)^j \psi_n\, e^{i\varkappa A_k x_k}\, \tau_1\, d\tau \cdot a_n(M_{s\lambda} \pm 1, t). \quad (80'')$$

Ihre Kleinheit hängt im wesentlichen davon ab, daß der relative Gradient der Schrödingerfunktion klein gegen die reziproke Länge $1/l_0$ sei. Die außerdem noch vorkommenden räumlichen und zeitlichen Ableitungen des Vierervektorpotentials werden im allgemeinen nicht im ganzen Integrationsgebiete sehr groß sein, wenn sie es auch an einzelnen Stellen sein können; ebenso ist für den Ansatz (77) praktische Voraussetzung, daß von den a_n kurzperiodische Faktoren bereits abgespalten sind. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit von (80) ist also

$$|\operatorname{grad}\psi| : \psi \ll \frac{2\pi mc}{h}. \quad (81)$$

Wesentliche *Abweichungen* sind zu erwarten für die innersten Atomschalen der Elemente höherer Ordnungszahl und bei freien Elektronen, deren Geschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit nahekommt. Im ersten Falle ist $\psi \sim e^{-r/a}$ und a ein Maß für den *Radius der Bohrschen Bahn*; im zweiten Falle ist

$$\psi \sim e^{\frac{2\pi i}{h} p\tau} = e^{2\pi i \frac{r}{\lambda}\cos(p,\,\tau)}$$

und λ die *de Broglieschc Wellenlänge*. Wenn also Bahnradius oder Wellenlänge vergleichbar werden der universellen Länge

$$l_0 = \frac{h}{2\pi mc} = 3{,}87 \cdot 10^{-11}\ \text{cm}$$

(für Elektronen), so muß die Reihe (80'') und schließlich die allgemeine Formel (78) herangezogen werden.

Daran fällt zunächst ins Auge, daß die *Vorgeschichte* der Wellenfunktion bzw. nach (80'') die höheren Ableitungen der a_n ihr weiteres Verhalten mitbestimmen. Das dürfte aber grundsätzlich weniger bedeutungsvoll sein, als es scheint, weil man ja die höheren Ableitungen wieder durch die erste ausdrücken kann. Man kann auch unabhängig von der Reihenentwicklung (80'') unschwer zeigen, daß sich der Grad der Bestimmtheit der Lösung nicht ändert, so daß die physikalischen Voraussetzungen für ihre Aufstellung dieselben bleiben. Dagegen ist im äußersten Gebiet, wo auch

die Reihe nicht mehr gilt, das Bestehen der *Bohrschen Frequenzbedingung* bei Übergängen nicht so leicht zu beweisen, wie in der Diracschen Dispersionstheorie, und man könnte auf den Gedanken kommen, daß hier Energie in der Wechselwirkungsenergie „verschwinden" und gewissermaßen als potentielle Energie des Elektrons latent bleiben kann. Es ist schwer, dabei nicht an die auf Grund der Untersuchungen über den radioaktiven β-Zerfall[1]) aufgetauchte Möglichkeit einer Durchbrechung des Energieprinzips zu denken. Verfasser möchte aber den Versuch, diese Dinge in Zusammenhang zu bringen, für fragwürdig und vielmehr die Frequenzbedingung bei genügender Revision der Voraussetzungen für beweisbar halten, überhaupt einen Fortschritt in Fragen des *Kernbaues*, soweit Elektronen mitspielen, erst von der Heranziehung anderer Ideen erwarten.

Was die Bestimmtheit der Lösung betrifft, so möge die Betrachtung der schematisierten Gleichung (2) genügen. Wir integrieren diese Gleichung zwischen Null und t:

$$-\frac{h}{2\pi i}\{a_m(t)-a_m(0)\} = i\lambda\omega_0\sum_n\int_0^t dt''\int_{-\infty}^{t''} e^{i\omega_0(t''-t')}K_{mn}(t'',t''-t')\,a_n(t')\,dt' \quad (82)$$

und transformieren sie mit einem Kunstgriff Volterras[2]) durch die folgende Identität:

$$\int_0^t dt''\int_{-\infty}^{t''}F(t',t'')\,dt' = \int_{-\infty}^{0}dt'\int_0^t F(t',t'')\,dt'' + \int_0^t dt'\int_{t'}^t F(t',t'')\,dt''. \quad (83)$$

Die Richtigkeit dieser Formel ist sehr leicht einzusehen, wenn man sich die Integrationsgrenzen aufzeichnet. Hiermit wird (82)

$$-\frac{h}{2\pi i}\{a_m(t)-a_m(0)\} = \lambda\sum_n\int_{-\infty}^t \overline{K}_{mn}(t',t)\,a_n(t')\,dt' \quad (84)$$

mit der Bedeutung

$$\left.\begin{aligned}\overline{K}_{mn}(t',t) &= i\omega_0 e^{-i\omega_0 t'}\int_0^t e^{i\omega_0\vartheta}K_{mn}(\vartheta,\vartheta-t')\,d\vartheta \text{ für } -\infty \leqq t' \leqq 0,\\ \overline{K}_{mn}(t',t) &= i\omega_0 e^{-i\omega_0 t'}\int_{t'}^t e^{i\omega_0\vartheta}K_{mn}(\vartheta,\vartheta-t')\,d\vartheta \text{ für } 0 \leqq t' \leqq t.\end{aligned}\right\} \quad (85)$$

[1]) Siehe G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, Leipzig 1932.

[2]) V. Volterra, Leçons sur les équations intégrales etc., Paris 1913. Chap. IV.

Gleichung (84) ist ein System von gewöhnlichen Volterraschen Integralgleichungen. Von einer einzelnen solchen Gleichung weiß man, daß unter entsprechenden Voraussetzungen ihre Lösung existiert und *eindeutig* ist und durch Einsetzen der $a_m(0)$ auf der rechten Seite und Iteration hergestellt werden kann. Man wird dieses Resultat auch für das System unbedingt in Anspruch nehmen dürfen. Die Lösung ist also, wenn sie existiert, durch die Werte der a_m zu *einer* Zeit bereits festgelegt, und die Gleichung (2) bzw. (78) entspricht in dieser Hinsicht einem System von Differentialgleichungen erster Ordnung wie in der unrelativistischen Quantenmechanik. Vorausgesetzt, daß die Theorie widerspruchsfrei und in sich abgeschlossen ist (also z. B. keiner zusätzlichen Statistik bedarf), sollten die $a_m(0)$ angebbar sein. Da die a_m den *Zustand* des Systems bestimmen, sollte also auch im relativistischen Gebiete der Zustand für gewisse Zeitpunkte angebbar sein.

Universidade de Coimbra, Laboratorio de Fisica.

Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff.

Von **Martin Ruhemann** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1932.)

Beschreibung zweier Apparate zur Gewinnung von Drehkristall- bzw. Pulveraufnahmen an Kristallen niedrig schmelzender Stoffe bei Temperaturen zwischen 16 und 80° abs. Ergebnisse von Versuchen an α- und β-Stickstoff und an α- und β-Sauerstoff.

Die Eigenschaften der Körper bei tiefen Temperaturen sind uns in all den Gebieten nur mangelhaft bekannt, in denen keine geeigneten Kältebäder vorliegen. Ein solches Gebiet ist das zwischen 20 und 70° abs., zwischen dem Siedepunkt des Wasserstoffs und der Temperatur der unter vermindertem Druck siedenden flüssigen Luft. Es ist zwar durchaus möglich, mit alleiniger Zuhilfenahme von flüssiger Luft die Temperatur von 70° abs. erheblich zu unterschreiten, doch sind hierzu besondere Vorkehrungen nötig, durch die das Experimentieren wesentlich erschwert wird. In dem fraglichen Temperaturintervall sind fast nur solche Messungen ausgeführt worden, bei denen eine Konstanthaltung der Temperatur nicht erforderlich war, das sind also vor allem Bestimmungen von spezifischen Wärmen, Leitfähigkeitsmessungen und dergleichen.

Wie nun aus den thermischen Messungen insbesondere von Eucken[1]) und seinen Mitarbeitern hervorgeht, fallen in dieses schwer zugängliche Intervall die Existenzgebiete einer Reihe von festen Modifikationen niedrig schmelzender Körper, vor allem des Stickstoffs und des Sauerstoffs. Clusius[2]) findet auf Grund sehr sorgfältiger Messungen folgende Umwandlungs- und Schmelzpunkte:

Stickstoff.		*Sauerstoff.*	
Umwandlung α—β . . .	35,4° abs.	Umwandlung α—β . . .	23,8° abs.
Schmelzpunkt	63,08° [3])	Umwandlung β—γ . . .	43,5°
		Schmelzpunkt	54,1°

Nachdem vor kurzem gezeigt wurde[4]), daß mit Hilfe einer sehr einfachen Anordnung das Experimentieren bei diesen Temperaturen auch in einem

---

[1]) A. Eucken und N. Karwat, ZS. f. phys. Chem. **112**, 467, 1924; Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1915.

[2]) K. Clusius, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 41, 1929.

[3]) In Übereinstimmung mit Kamerlingh Onnes und Keesom.

[4]) M. Ruhemann, ZS. f. Phys. **65**, 67, 1930.

nicht ausdrücklich auf Kältetechnik eingestellten Institut durchaus möglich ist, erschien es von Interesse, die physikalischen Eigenschaften dieser Modifikationen eingehend zu untersuchen. Als solche kommen zunächst die kristallographischen und optischen Eigenschaften in Betracht. Während die optischen Versuche noch in den Anfangsstadien liegen, sind die Strukturuntersuchungen bereits erheblich weiter gediehen. In der vorliegenden Arbeit soll über die entwickelte Apparatur und über die bisher erzielten Ergebnisse berichtet werden.

Von den betrachteten Modifikationen ist bisher nur für α-Stickstoff von Vegard[1]) eine vollständige Strukturbestimmung erfolgt. Für den α-Sauerstoff geben McLennan und Wilhelm[2]) eine rhombische Zelle an, die mit ihren Pulverdiagrammen gut verträglich ist. Bezeichnenderweise sind diese beiden Untersuchungen bei 20° abs. durchgeführt worden, also mit einem Bad von flüssigem Wasserstoff.

Es war von vornherein einleuchtend, daß zur Ermittlung der zum Teil recht niedrig symmetrischen Strukturen man mit der Pulvermethode allein nicht würde auskommen können. Auch für die beabsichtigten optischen Versuche erschienen größere durchsichtige Stücke, am besten Einkristalle, geboten. In vorbereitenden Versuchen gelang es ohne große Schwierigkeiten, festen Sauerstoff und Stickstoff in etwa 5 ccm großen, klar durchsichtigen Blöcken zu erhalten, und es erschien somit ziemlich wahrscheinlich, daß durch geeignete Behandlung Einkristalle zu erzielen wären. Es wurde also versucht, gleichzeitig mit der sehr viel einfacheren Debye-Scherrer-Anordnung auch das *Drehkristallverfahren* für tiefe Temperaturen umzuarbeiten.

Beschreibung der Apparate und Gang der Versuche.

Es wurden zunächst eine Reihe von Versuchsapparaten gebaut, die sich als mehr oder weniger unvollkommen erwiesen, und auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Vielmehr sollen gleich die beiden Anordnungen beschrieben werden, mit denen bereits wesentliche Ergebnisse erzielt wurden.

Die Grundlage bildet die bereits erwähnte Vorrichtung zur Kälteerzeugung, die in einer früheren Mitteilung[3]) eingehend beschrieben wurde. Zur Orientierung sei bemerkt, daß es sich um einen sehr kleinen im Vakuum hängenden Lindeschen Gegenströmer handelt, der direkt an

---

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929.
[2]) J. C. McLennan u. J. O. Wilhelm, Phil. Mag. (7) **3**, 383, 1927.
[3]) M. Ruhemann, l. c.

eine technische Wasserstoffflasche angeschlossen, ein kleines Metallgefäß auf eine beliebige Temperatur oberhalb von etwa 15° abs. abzukühlen gestattet. Es handelt sich darum, diese Vorrichtung, im folgenden kurz als „Kältemaschine" bezeichnet, so mit einer Drehkristall- bzw. Pulverkamera zu verbinden, daß die zu untersuchende Substanz mit dem „Kälteraum" in thermischen Kontakt gebracht wird.

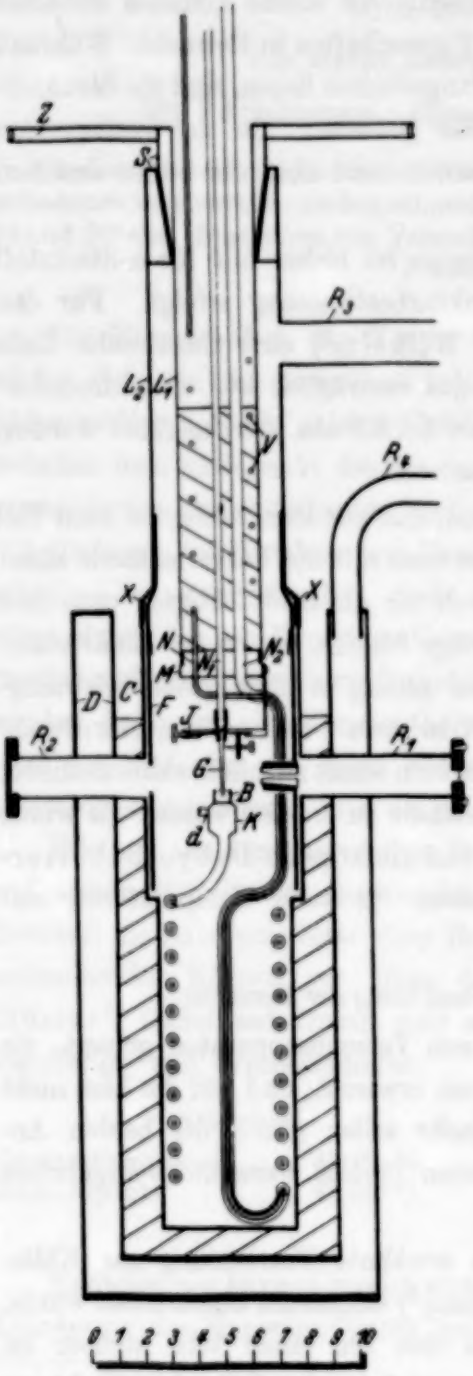


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt den für die Drehaufnahmen benutzten Apparat. Die Vakuumkamera C aus Messing hängt an den beiden Neusilberröhren R_1 und R_2 innerhalb des Metalldewars D, das mit flüssiger Luft gefüllt wird. Bis auf den obersten Teil der Innenwand, der zur besseren Wärmeisolierung aus Neusilber angefertigt wurde, besteht D aus 1 mm dickem Messingrohr. Die Böden wurden hart eingelötet. Die Röhren der „Kältemaschine" N und N_2, sowie das Neusilberrohr N_1, das den zu kondensierenden Stickstoff bzw. Sauerstoff zuführt, wurden durch einen 5 mm dicken Messingblock M geführt, der den Boden des 17 cm langen Neusilberrohres L_1 bildet, das ebenfalls flüssige Luft enthält. L_1 endet oben im Messingschliff S, mit Hilfe dessen der ganze innere Teil des Apparates um die vertikale Mittellinie gedreht werden kann. Ein auf S angebrachtes großes Zahnrad Z wird mit einer Schnecke und einem weiteren Zahnradgetriebe von einem kleinen Motor angetrieben. Die Übersetzung beträgt 1 : 10000, so daß eine volle Umdrehung des Zahnrades 5 Minuten erfordert. Der äußere Teil von S ist auf das Neusilberrohr L_2 aufgelötet, das seitlich einen Rohrstutzen R_3

trägt, der zur Evakuierung der Kamera dient. Durch das Rohr R_4 kann das Dewargefäß evakuiert werden. Während L_2 vor der Röntgenröhre fest montiert wurde, können Kamera und Dewargefäß zusammen durch Erwärmung des Lötrandes XX aus Woodschem Metall leicht entfernt bzw. angesetzt werden. Die Röhren L_1 und L_2 wurden so lang gewählt, um ein Festfrieren des Schliffes zu vermeiden.

Die „Kältemaschine" wurde so angeordnet, daß der hochgespannte Wasserstoff, der zunächst die Vorkühlspirale V passierte, die Windungen von unten nach oben durchströmte. Im Kälteraum K wurde er durch die regulierbare Düse d auf Atmosphärendruck entspannt, durchströmte das Außenrohr des Gegenströmers von oben nach unten und gelangte durch N_2 ins Freie.

Der thermische Kontakt zwischen dem „Kälteraum" K und der zu untersuchenden Substanz wurde folgendermaßen bewerkstelligt. K trug oben einen kleinen Eisenbecher B, der mit Quecksilber gefüllt war. In diesen Becher ragte das offene Ende eines $^1/_2$ mm weiten, unten sehr dünnnwandigen Glasrohres G (Markröhrchen). Die vakuumdichte Verbindung von G mit dem Neusilberrohr N_1 wurde mit einem kurzen Stück gewöhnlichen Ventilschlauches bewirkt, das mit Bakelitlack bestrichen und gealtert wurde. Hierdurch wurde die recht schwierige Glas-Kupfereinschmelzung vermieden und gleichzeitig infolge der Dehnbarkeit des Kautschuks die Justierung erleichtert (s. unten). Die Kautschukverbindung hatte aber noch einen weiteren Vorteil, der sich gleich ergeben wird. Vor dem Versuch wurde aus B etwas Quecksilber in das Glasröhrchen hineingesaugt, bis es etwa 1 mm über dem Meniskus in B stand. Bei der Abkühlung des Apparates fror das Quecksilber und bildete so einen vakuumdichten Abschluß des Röhrchens mit ausgezeichnetem thermischem Kontakt. Da nun der Kautschuk erst bei wesentlich tieferen Temperaturen seine elastischen Eigenschaften verliert, vermag er die bei der Abkühlung entstehenden mechanischen Spannungen aufzunehmen und so das Reißen des sehr empfindlichen Glasröhrchens zu verhindern.

Die Justiervorrichtung J bewirkte, daß das Röhrchen vertikal in der Mitte der Kamera stand. Zwischen zwei mit 10 mm weiten zentralen Löchern versehenen Messingplatten gleitet eine durch drei Schrauben verstellbare dritte Platte mit einer etwas engeren Durchbohrung, die knapp um den Ventilschlauch paßt. Während durch Verschiebung dieser Platte das Glasröhrchen als ganzes in die Mitte der Kamera gerückt werden kann, dienen zur Senkrechtstellung drei weitere Schrauben, die mit kurzen Messingbügeln an die bewegliche Platte befestigt sind.

Da beim jedesmaligen Anlöten keine genaue Senkrechtstellung der Kamera gewährleistet werden konnte, wurde der Film nicht direkt an die Kamerawand angelegt, sondern nach dem Vorgang von B. Ruhemann und F. Simon[1]) an einem besonderen Filmträger befestigt. Dieser bestand aus einem sehr genau zylindrisch gedrückten Messingrohr F, das sich oben so weit verjüngte, daß es in das Rohr L_2 stramm hineinpaßte. Auf der dem Röntgenstrahl zugekehrten Seite war die 1 mm weite, 30 mm lange Kanalblende befestigt. In die andere Seite war ein kreisrundes Loch angebracht, das der Beobachtung diente. Das Rohr R_1, durch das der Röntgenstrahl eintreten sollte, war mit einem zwischen zwei Messingringen mit etwas Hahnfett angepreßten 12 μ dicken Acetylfilm verschlossen. Den Abschluß von R_2 bildete eine mit Picein aufgekittete Glasplatte. Eine in der Figur nicht angegebene Taschenlampenbirne gestattete, die Versuchssubstanz in G durch das Glasfenster zu beobachten.

Da zu einer guten Ausblendung die Kanalblende möglichst dicht an das Glasröhrchen herangebracht wurde und so bei der Drehung den Röhren des Gegenströmers den Weg versperrte, mußte auf eine Drehung um volle 360° verzichtet werden. Bei den Aufnahmen wurde der Innenteil des Apparates nur um 160° geschwenkt. Hierdurch konnte zwar die Belichtungszeit erheblich herabgesetzt werden; man erhielt aber auf dem Film natürlich weniger Reflexe als bei einer vollständigen Drehung der Fall gewesen wäre.

Die Temperaturbestimmung wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement vorgenommen, dessen eine Lötstelle am Kälteraum K befestigt war. Auf Messung und Konstanthaltung der Temperatur wird weiter unten eingegangen werden.

Die Versuche, die mit diesem Apparat fast nur an β-Stickstoff durchgeführt wurden, verliefen folgendermaßen. Zunächst wurde der Dewarmantel D evakuiert und das Gefäß mit flüssiger Luft gefüllt, wobei die Kamera zum thermischen Ausgleich etwas Wasserstoff enthielt. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts erforderte etwa 20 Minuten, worauf die Kamera evakuiert und flüssige Luft in das Innere von L_1 eingefüllt wurde. Die weitere Abkühlung besorgte nunmehr die „Kältemaschine", wobei Stickstoff durch N_1 in G hineingelassen und bis zu einer Höhe von ungefähr 2 cm flüssig kondensiert wurde. Bei weiterer allmählicher Abkühlung fror der Stickstoff langsam von unten aufwärts, worauf die Drehvorrichtung in Tätigkeit gesetzt wurde und die Aufnahme beginnen konnte.

---

[1]) B. Ruhemann u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 389, 1932.

Als Strahlenquelle diente eine Müller-Metalixröhre mit Kupferanode. Bei einer Effektivspannung von etwa 30 kV (Halbwellenschaltung) und einem Röhrenstrom von 20 mA wurde mit Nickelfilter 1 Stunde belichtet.

Bei der Konstruktion der für die Pulveraufnahmen bestimmten Kamera (Fig. 2) konnten die Erfahrungen von Keesom[1]), Simon[2]) und ihren Mitarbeitern mit Erfolg verwendet werden. Neu ist an dem hier beschriebenen Apparat im wesentlichen die eingebaute „Kältemaschine". Es wurde besonderer Wert gelegt auf größte Einfachheit bei der Konstruktion und bei der Bedienung. Das Dewargefäß D aus Messing umgibt hier nur den oberen Teil des Apparates. Der thermische Kontakt mit dem Kälteraum und der zu untersuchenden Substanz wird durch den Filmträger F aus 1 mm dickem Kupfer besorgt, der in das Messingrohr M paßt, und in welchen zum Schutz gegen Strahlung der schwere Kupferboden B unten eingeschraubt wird. Die „Kältemaschine", die zur größeren Übersichtlichkeit in der Figur nur angedeutet wurde, hängt an dem Messingdeckel A und trägt unten den Kälteraum K. Am Boden von K ist ein Kupferstab S angelötet, der unten auf einen Durchmesser von 0,5 mm abgedreht wurde und auf den die zu untersuchende Substanz als dünne Schicht niedergeschlagen wird. Da die Aufnahmen zum Teil bei solchen Temperaturen gemacht wurden, bei

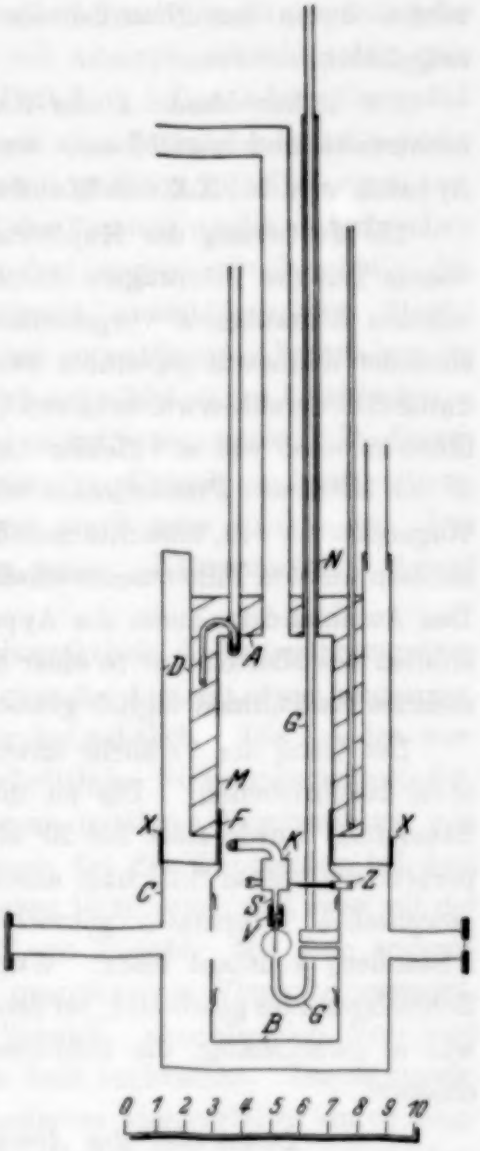


Fig. 2.

[1]) J. de Smedt u. W. H. Keesom, Proc. Amsterdam **25**, 118, 1922; **27**, 846, 1924; Comm. Leiden, Supplement 53a.

[2]) F. Simon u. C. v. Simson, ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924; F. Simon u. E. Vohsen, ZS. f. phys. Chem. **133**, 165, 1928; B. Ruhemann u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 389, 1932.

denen die Substanzen noch einen erheblichen Dampfdruck besitzen, konnten diese nicht direkt in die Vakuumkamera eingeführt werden[1]). Die Zuleitung der Substanz geschieht durch das Glasrohr *G*, das an der Stelle, wo es vom Röntgenstrahl durchsetzt wird, zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen wurde. Die Verbindung mit dem Kälteraum erfolgt bei *V* wieder mit Hilfe von Ventilschlauch. Am oberen Teil des Apparates wird *G* durch das Neusilberrohr *N* geführt und schließlich mit Picein eingekittet.

Der äußere Mantel *C* der Kamera, dessen seitliche Ansätze genau so konstruiert und verschlossen wurden wie in dem zuerst beschriebenen Apparat, wird bei *XX* mit Woodschem Metall an- und abgelötet.

Die Justierung des Kupferstabes wird mit Hilfe von drei durch den oberen Teil des Filmträgers durchgeführten, mit Hartgummispitzen versehenen Schrauben *Z* vorgenommen. In den Filmträger waren seitlich einander diametral gegenüber zwei 1 mm weite Schlitze geschnitten, und durch die Schrauben wurde bewirkt, daß der Kupferstab in der Mitte zwischen ihnen zu sehen war und gleichzeitig auf dem Fluoreszenzschirm als Schatten in der Mitte des Primärfleckes erschien. Nachdem die Justierung einmal vorgenommen war, brauchte man den Filmträger nicht mehr zu verschieben, sondern um den Film auszuwechseln, lediglich den Boden *B* abzuschrauben. Das Auseinandernehmen des Apparates, Ersetzen des Films und Wiederanlöten des Mantels war in einer halben Stunde zu erledigen, so daß leicht mehrere Aufnahmen täglich gemacht werden konnten.

Der Gang der Versuche unterscheidet sich nicht wesentlich von dem oben beschriebenen. Die zu untersuchende Substanz (Stickstoff bzw. Sauerstoff) wurde stets bei 20° abs. kondensiert, da sich bei tiefer Temperatur die besten Schichten ausbilden. Der Apparat wurde dann auf die gewünschte Temperatur gebracht, die während der Belichtung (1 bis 2 Stunden) konstant blieb. Wurde bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes gearbeitet, bei denen die Körper schnell rekristallisierten, so war es zweckmäßig, die Schichten während des Versuches mehrmals zu erneuern.

Daten über das Arbeiten der „Kältemaschine".

Da die hier benutzte Anordnung der Kälteerzeugung bereits von anderer Seite[2]) zur Messung von spezifischen Wärmen bei Heliumtemperaturen mit Erfolg verwendet wurde, sich also als Laboratoriums-

[1]) Vgl. B. Ruhemann u. F. Simon, l. c.
[2]) K. Mendelssohn u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **16**, 72, 1932.

apparat einzuführen verspricht, dürften einige Angaben über das Arbeiten des Apparates von Interesse sein.

Reinigen des Wasserstoffs. Bereits in der ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß es notwendig ist, den für die Kältewirkung benutzten komprimierten Wasserstoff zu reinigen, da der technische Wasserstoff außer Spuren von Feuchtigkeit stets einige Prozente Stickstoff enthält. Bei den vorliegenden Versuchen wurde der Wasserstoff durch ein 50 ccm fassendes dickwandiges Messinggefäß geführt, das mit Adsorptionskohle gefüllt war und in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft hing. Das Adsorptionsgefäß war so bemessen, daß der Apparat im ganzen etwa 3 Stunden laufen konnte. Nach dieser Zeit war die Kohle anscheinend gesättigt, die Leitungen verstopften sich mit festem Stickstoff, und der Versuch mußte unterbrochen werden. Nach etwa drei bis vier Versuchen war es zuweilen nötig, die Düsenschraube zu lösen und den Apparat auszublasen, um Staubteilchen und dergleichen aus den Leitungen zu entfernen. Ferner kam es gelegentlich vor, daß die engen Röhren sich mit nicht weiter bestimmbaren Verunreinigungen verstopften, die nicht zu entfernen waren. In diesem Falle, der im Laufe eines Jahres bei dauerndem Betrieb zweimal vorkam, erwies es sich als zweckmäßig, die Röhren durch neue zu ersetzen. Das Wickeln, Einsetzen und Justieren einer neuen „Kältemaschine" dauert etwa 3 Tage.

Betriebsbedingungen. Es erwies sich als praktisch, die Entspannungsdüse recht eng zu wählen. Hierdurch arbeitet zwar der Apparat etwas langsamer, aber seine Lebensdauer erhöht sich sehr beträchtlich. Die bei den vorliegenden Versuchen verwendete durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit betrug 1,5 Liter pro Minute bei einem mittleren Bombendruck von etwa 100 Atm. Unter diesen Bedingungen fiel die Temperatur bei dem zweiten Apparat von 100 auf 20^0 abs. in etwa 10 Minuten, und zwar mit der fast konstanten Geschwindigkeit von 8^0 pro Minute. Mit dem anderen Apparat wurden keine diesbezüglichen quantitativen Versuche gemacht. Für einen im ganzen dreistündigen Versuch, einschließlich Vor- und Abkühlung wurden etwa 4 Liter flüssige Luft verbraucht. Durch zweckmäßigere Konstruktion, Ersetzen von weiteren Messingteilen durch Neusilber usw., könnte der Verbrauch noch wesentlich herabgesetzt werden.

Messung und Konstanthaltung der Temperatur. Zur Temperaturmessung diente ein Drehspulgalvanometer mittlerer Empfindlichkeit, das mit Fernrohr und Skale abgelesen wurde. Bei den tiefsten Temperaturen bedeutete 1 mm Skalenausschlag 1^0; bei höheren Temperaturen war die Empfindlichkeit entsprechend größer. Da es bei den vorliegenden Versuchen auf eine

sehr genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur nicht ankam, wurde als „warme" Lötstelle des Thermoelements flüssige Luft gewählt. Deshalb mußte außer der Unbestimmtheit in der absoluten Temperatur noch die Tatsache berücksichtigt werden, daß frische flüssige Luft, die unter gewöhnlichen Bedingungen in einem Dewargefäß aufbewahrt wird, sich anfänglich pro Stunde um etwa 1° erwärmt. Der Betrag dieser Erwärmung wurde empirisch festgestellt und bei der Temperaturbestimmung berücksichtigt. Um die absolute Temperatur festzulegen, wurde am Anfang eines jeden Versuches der Apparat auf den Siedepunkt des Wasserstoffs abgekühlt und dabei der Galvanometerausschlag abgelesen. Für die Eichung des Thermoelements wurde die von Simon[1]) angegebene Tabelle als Grundlage benutzt. Als Kontrollen dienten die Dampfdrucke von flüssigem Stickstoff und flüssigem Wasserstoff, sowie Messungen mit einem mit Wasserstoff gefüllten Gasthermometer. Die verschiedenen Werte stimmten sehr gut miteinander überein. Es wurden noch einige Versuche gemacht, um im zweiten Apparat das Temperaturgefälle zwischen Kälteraum und Spitze des Kupferstabes zu bestimmen, das sich als sicher kleiner als 2° ergab.

Zur Konstanthaltung der Temperatur des Kälteraumes wurde der Wasserstoffdruck reguliert. Obgleich kein Feinregulierventil zur Verfügung stand und die Regulierung allein am Verschlußhahn der Bombe vorgenommen wurde, so gelang es doch ohne Schwierigkeit, eine beliebige Temperatur zwischen 80 und 16° während 2 Stunden in einem Intervall von $\pm$ 1° konstant zu halten. Durch Verwendung eines Regulierventils könnte die Konstanz bedeutend erhöht werden. Die Aufrechterhaltung der Temperatur erforderte je nach der Größe der Düse Drucke zwischen 30 und 60 Atm. Der benötigte Druck war fast unabhängig von der Temperatur, bei der gearbeitet wurde.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Der für die Versuche verwendete Stickstoff wurde einer technischen Bombe entnommen. Zur Entfernung des Sauerstoffs wurde er über ein erhitztes, sehr engmaschiges Kupferdrahtnetz geleitet, das nach jedem Versuch mit Wasserstoff reduziert wurde. Eventuelle Spuren von Feuchtigkeit wurden in flüssiger Luft ausgefroren.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat gewonnen und durch zwei hintereinander geschaltete, mit flüssiger Luft gefüllte Fallen geleitet.

---

[1]) F. Simon, Ann. d. Phys. **68**, 241, 1922.

Auf der größeren Anzahl der mit dem *Drehkristallapparat* gemachten Aufnahmen von β-Stickstoff rührten die Interferenzflecke von zwei oder drei Kristallen her. Dagegen zeigten einige Filme einwandfreie Einkristallbilder, allerdings mit so irrationaler Orientierung, daß Schichtlinien nur sehr undeutlich zu erkennen waren. Hierbei machte sich auch die Tatsache unangenehm bemerkbar, daß der Drehbereich keine vollen 360° betrug, so daß eine Anzahl von Flecken notwendigerweise fortfielen. Es ist nun recht schwierig, aus unorientierten Drehaufnahmen über einen völlig unbekannten Kristall Aussagen zu machen, wenn es auch, wie im Falle des Quecksilbers kürzlich gezeigt wurde[1]), verhältnismäßig leicht gelingt, eine hypothetische Struktur zu prüfen. Eine solche kann z. B. aus Pulveraufnahmen gewonnen werden, wenn sie auch im Falle wenig symmetrischer Strukturen aus diesen nicht eindeutig zu ermitteln ist. Solange es also nicht gelingt, Einkristalle aus niedrig schmelzenden Körpern nach Wunsch zu orientieren[2]), ist man auf Pulveraufnahmen angewiesen, um zunächst eine wahrscheinliche Struktur zu gewinnen. Nun ergaben die Pulveraufnahmen an β-Stickstoff, wie weiter unten gezeigt werden wird, daß die Substanz höchstwahrscheinlich hexagonal in dichtester Kugelpackung kristallisiert. Die Prüfung an Hand der Drehkristallaufnahmen wurde folgendermaßen vorgenommen. Aus dem von einer bestimmten Ebene herrührenden Interferenzfleck läßt sich mit Hilfe des Schichtlinienwinkels μ (Abstand vom Äquator) und des Braggschen Winkels ϑ (Abstand vom Durchstoßpunkt auf dem Äquator) der Winkel ξ zwischen der betreffenden Ebene und der Drehachse berechnen. Es gilt

$$\cos \xi = \frac{\cos \vartheta \operatorname{tg} \mu}{\operatorname{tg} 2\vartheta}. \tag{1}$$

Andererseits ergibt sich der Winkel ξ' zwischen zwei Ebenen $h_1 k_1 l_1$ und $h_2 k_2 l_2$ im hexagonalen System zu

$$\cos \xi' = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_1^2\right)\left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4}\frac{a^2}{c^2} l_2^2\right)}}. \tag{2}$$

Die aus dem Film berechneten Winkel ξ müssen mit den aus der angenommenen Struktur ermittelten ξ' innerhalb der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung zu bringen sein.

---

[1]) C. Hermann u. M. Ruhemann; erscheint demnächst in der ZS. f. Krist.
[2]) Versuche mit diesem Ziel sind im Gange.

Es wurde zunächst von dem betreffenden Drehkristallfilm eine genaue Umzeichnung auf Koordinatenpapier gemacht, die fehlenden Flecke der „Vierpunktdiagramme“[1]) eingetragen und die Debye-Scherrer-Kreise durchgezeichnet (vgl. Fig. 3). Mit Hilfe der Pulveraufnahmen konnten die Kreise leicht indiziert werden. Für jeden Punkt auf einem bestimmten Kreis wurde darauf der oben definierte Winkel ξ bestimmt. Aus zwei beliebigen Punkten verschiedener Kreise konnte darauf die Drehrichtung festgelegt werden. Sie ergab sich bei der betrachteten Aufnahme als angenähert $(\bar{2}, 5, 1)$. Dieser Wert wurde in (2) eingesetzt und für die weiteren Punkte des Diagramms der Winkel ξ' berechnet. Die folgende Tabelle 1 zeigt die Übereinstimmung zwischen berechneten ξ' und gemessenen ξ, die als durchaus befriedigend zu bezeichnen ist. Insbesondere ist zu betonen, daß sämtliche gefundenen Reflexe durch die angesetzte Struktur wiedergegeben werden, während alle berechneten Reflexe, die nicht beobachtet wurden, verhältnismäßig kleinen Werten von ξ', also hohen „Schichtlinien“ entsprechen, bei denen die Flecke, wenn sie überhaupt noch auftreten können, nur eine geringe Intensität aufweisen würden. Die zum Teil erheblichen Abweichungen zwischen den Werten der beiden letzten Spalten liegen erstens an der unvermeidlichen Ungenauigkeit der Umzeichnung, zum größeren Teil daran, daß die angenommene Drehachse sicher nicht genau richtig ist. Bei Zugrundelegung noch „irrationalerer“ Werte statt $(\bar{2}, 5, 1)$ könnte die Übereinstimmung voraussichtlich verbessert werden, doch erscheint eine solche Rechnung wenig lohnend.

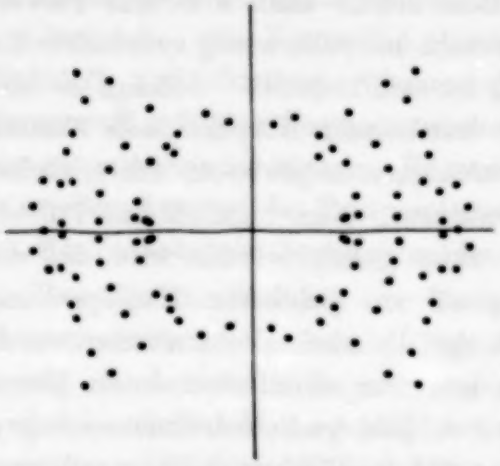


Fig. 3. Umzeichnung einer Drehaufnahme von β-Stickstoff.

In der Tabelle bedeuten (h, k, l) die Indizes der reflektierenden Ebene, ϑ den Debye-Scherrer-Winkel, δ den Abstand des Fleckes vom Äquator auf dem Film. ξ' gibt die aus (2) unter Zugrundelegung von $(\bar{2}, 5, 1)$ als Drehrichtung berechneten Winkel zwischen der betreffenden Ebene und der Richtung $(\bar{2}, 5, 1)$. Unter ξ stehen schließlich die entsprechenden aus den Reflexen des Films direkt bestimmten Winkel.

[1]) Vgl. M. Polanyi, ZS. f. Phys. 7, 169, 1921.

Tabelle 1.

h k l	ϑ	δ	ξ'	ξ	h k l	ϑ	δ	ξ'	ξ
1 0 0	12,7	1,5	83	83	1 1 0	22,5	17,5	54	53
0 1 0		12	24	21	$\bar{2}$ 1 0		6,5	68	76
$\bar{1}$ 1 0		9,5	37	42	1 0 3	24,0	6	81	80
0 0 2	14,3	1,5	83	84	$\bar{1}$ 0 3		0,5	88	89
1 0 1	15,5	3,5	81	77	0 1 3		—	54	—
1 0 $\bar{1}$		1,5	87	84	0 1 $\bar{3}$		11	67	71
0 1 1		13	30	30	$\bar{1}$ 1 3		15,5	58	63
0 1 $\bar{1}$		11,5	42	46	$\bar{1}$ 1 $\bar{3}$		9	71	74
$\bar{1}$ 1 1		11	40	43	2 0 0	26,0	0,5	83	89
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$		8,5	50	56	0 2 0		—	24	—
1 0 2	18,2	4	80	79	1 1 2	26,6	—	47	—
$\bar{1}$ 0 2		1	89	87	1 1 $\bar{2}$		—	55	—
0 1 2		—	42	—	2 0 1	26,9	5	82	82
0 1 $\bar{2}$		10	56	62	2 0 $\bar{1}$		2,5	85	87
$\bar{1}$ 1 2		14	49	49	0 2 1		—	24	—
$\bar{1}$ 1 $\bar{2}$		7	63	70	0 2 $\bar{1}$		—	32	—

Die *Pulveraufnahmen* an β-Stickstoff wurden sämtlich bei 39 ± 1^0 gemacht. Bei dieser Temperatur zeigt der Stickstoff bereits eine erhebliche Rekristallisationsgeschwindigkeit, sowie die Tendenz, vom unteren dünnen Ende des Stäbchens auf den dickeren oberen Teil hinüber zu destillieren. Obwohl die Schichten mehrmals während der Versuche erneuert wurden, waren die Linien schwach und wenig einheitlich. Da aber auf allen Filmen die vom Stäbchen herrührenden Kupferlinien zur Eichung benutzt wurden, konnten die Stickstofflinien recht genau abgelesen werden. Die Abstände der Debye-Scherrer-Kreise wurden auf jedem Film an verschiedenen Tagen dreimal ausgemessen, wobei sich Übereinstimmung bis auf $\pm$ 0,1 mm ergab. Darauf wurden die Mittelwerte aus allen drei Filmen gebildet und der weiteren Rechnung zugrunde gelegt. Als sich zeigte, daß eine kubische Indizierung nicht zum Ziel führte, wurden zunächst Hullsche Kurven für das tetragonale System erfolglos versucht. Erst die hexagonalen Kurven brachten die gewünschte Übereinstimmung, und zwar fielen alle Linien aus, deren Strukturfaktor bei der dichtesten Kugelpackung verschwinden müßte. Das Verhältnis $c:a$ ergab sich als sehr genau **1,633**. Die folgende Tabelle 2 zeigt das Ergebnis von Experiment und Rechnung.

Hier bedeutet Q den Wert der quadratischen Form

$$Q = \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}.$$

Tabelle 2. β-Stickstoff.

h k l	Q	$4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2$				I	a	Δa
		I	II	III	M			
0 1 0	1,333	0,080	0,085	0,082	0,082	m	4,033	— 0,001
0 0 2	1,499	(0,091)	(0,094)	(0,093)	0,093	—	4,016	— 0,018
0 1 1	1,708	0,106	0,103	0,105	0,105	st	4,034	0,0
0 1 2	2,832	0,177	0,174	0,172	0,174	m	4,035	+ 0,001
1 1 0	4,000	0,247	0,248	0,242	0,246	st	4,037	+ 0,003
0 1 3	4,706	0,283	0,283	0,288	0,285	m	4,064	+ 0,030
0 2 0	5,333	0,331	0,326	0,330	0,329	m	4,026	— 0,008
1 1 2	5,499	(zu schwach, um abzulesen)				ss	—	—
0 2 1	5,708	0,348	0,349	0,351	0,349	s	4,030	— 0,004

Unter $4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2$ stehen für die drei Filme die gemessenen Werte sowie unter *M* die Mittelwerte. *I* gibt die geschätzte Intensität der Linien, *a* die aus *Q* und $4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2$ berechnete Länge der *a*-Achse. In der letzten Spalte zeigt Δa die Abweichung der *a*-Werte vom Mittelwert **4,034**.

Aus der Kantenlänge *a* ergibt sich mit Hilfe der Dichte des festen Stickstoffs die Anzahl von Atomen bzw. Molekülen in der Zelle. Für die Dichte am Schmelzpunkt berechneten Simon, Ruhemann und Edwards[1]) aus der Neigung der Schmelzkurve 0,956. Zwischen Schmelzpunkt und absolutem Nullpunkt zeigen die meisten Substanzen eine Volumenkontraktion von rund 9%. Da der Ausdehnungskoeffizient nach tiefen Temperaturen zu stark abnimmt, würde man bei 39° abs. eine Dichte von nahezu 1 erwarten. Setzt man die Dichte = 0,995, so ergibt sich für die Anzahl von Molekülen in der Zelle genau der Wert 2. Aus den obigen Messungen in Verbindung mit den an den Einkristallen gewonnenen Ergebnissen erscheint die Struktur des β-Stickstoffs einigermaßen gesichert. Es sei noch bemerkt, daß nach den Messungen von Keesom und Mooy[2]) auch der Wasserstoff hexagonal in dichtester Kugelpackung kristallisiert, mit dem idealen Achsenverhältnis $c/a = 1{,}633$.

Keesom[3]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß bei Bestrahlung einer auf einen Metallstab kondensierten Schicht die inneren Debye-Scherrer-Kreise aufspalten. Diese Aufspaltung, die auch von Vegard[4]) beobachtet wurde, und die davon herrührt, daß die Schicht auf beiden Seiten des Stabes getrennt reflektiert, trat bei allen vorliegenden Ver-

[1]) F. Simon, M. Ruhemann u. W. A. M. Edwards, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 80, 1930.
[2]) W. H. Keesom u. H. H. Mooy, Comm. Leiden, Supplement 209d.
[3]) W. H. Keesom, Comm. Leiden, Supplement 53a, S. 5.
[4]) L. Vegard, l. c.

suchen auf. Nach einigen Erfahrungen gelingt es leicht, die „Satelliten" von den „echten" Linien zu trennen. Eine Schwierigkeit ergibt sich bloß dann, wenn echte Linien von den Satelliten anderer Linien verdeckt werden. Dieser Fall lag bei der Linie 002 vor, deren Ablesung durch den Satelliten von 011 erschwert wurde. Die Werte wurden in der Tabelle eingeklammert, da ihnen eine geringere Genauigkeit als den anderen Ablesungen zukommt.

α-Stickstoff. Obwohl diese Substanz bereits von Vegard[1]) eingehend untersucht wurde, erschien es lohnend, seine Versuche zu wiederholen, insbesondere da sein Ergebnis recht überraschend war. Vegard fand eine kubische Zelle der Raumgruppe $T4$ mit 4 Molekülen in der Zelle. Die Moleküle liegen derart auf den trigonalen Achsen, daß ihre Schwerpunkte aus den Ecken der Zelle um 0,15 Å verschoben sind. Die vorliegende Aufnahme wurde bei 20° abs. 2 Stunden belichtet, während die Belichtungszeit bei Vegard 10 bis 12 Stunden betrug. Die zahlreichen Linien waren recht intensiv und sehr gleichmäßig, so daß man auf eine feinkristalline Schicht

Tabelle 3. α-Stickstoff.

h k l	λ	2 ϑ	$\left(\frac{4a^2\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right)_R$	$\left(\frac{4a^2\sin^2\vartheta}{\lambda^2}\right)_V$	I_R	I_V	a
1 1 0	α	—	—	2,00	—	20	—
1 1 1	β	17,9	3,05	—	ms	—	5,63
1 1 1	α	20,0	2,99	2,98	sst	150	5,68
2 0 0	α	23,3	3,99	3,97	st	100	5,68
2 0 1	α	26,1	5,15	4,97	s	20	(5,59)
2 1 1	β		6,09	—		—	5,61
2 1 1	α	28,3	6,05	5,99	ms	25	5,65
2 2 0	β	29,9	7,96	—	ss	—	5,68
2 2 0	α	33,1	7,98	7,98	mst	75	5,68
3 0 0 / 2 2 1	α	35,3	8,92	8,99	ss	20	5,69
3 1 1	β		10,97	—		—	5,68
3 0 1	α	—	—	10,00	—	10	—
3 1 1	α	39,4	10,97	11,00	m	60	5,68
2 2 2	α	41,2	11,93	12,00	ss	15	5,69
3 2 0	α	43,1	12,97	12,99	s	30	5,68
3 2 1	α	44,6	13,87	13,99	m	50	5,69
4 0 0	α	—	—	16,02	—	2	—
4 0 1	α	49,9	16,95	16,98	ms	30	5,68
4 1 1 / 3 3 0	α	51,9	18,01	17,98	ms	30	5,68
3 3 1	α	52,6	18,75	18,99	ss	15	5,71
*							
4 3 1	α	64,5	26,01	26,00	ss	50	5,64
*							

* Vegard findet hier weitere neun Linien mit Intensitäten zwischen 5 und 60.

[1]) L. Vegard, l. c.

schließen kann. Die Tabelle 3 bringt die Ergebnisse, wobei zum Vergleich die Werte Vegards beigefügt sind.

Die dritte Spalte enthält die Abstände auf dem Film, die vierte die daraus berechneten Zahlen, die im kubischen Falle gleich $h^2+k^2+l^2$ sein müssen, und zwar für die Würfelkante $a = 5{,}67$, die sich als Mittelwert aus der letzten Spalte ergibt. In der nächsten Spalte sind zum Vergleich die Werte Vegards angegeben. Unter I_R stehen die geschätzten Intensitäten[1]), während unter I_V die von Vegard gegebenen zahlenmäßig abgeschätzten Linienstärken eingetragen wurden. Die letzte Spalte enthält schließlich die Kantenlänge des Elementarwürfels aus $4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2$ berechnet.

Wie man aus der Tabelle ohne weiteres sieht, werden durch die vorliegende Aufnahme die Angaben Vegards im großen und ganzen sehr gut bestätigt. Daß die Werte der vierten Kolonne etwas mehr um die ganzen Zahlen streuen als es bei Vegard der Fall ist, ist erstens der etwas größeren Intensität seines Films zuzuschreiben, und zweitens der Tatsache, daß Vegard mit Eisenstrahlung arbeitete, bei der wegen der größeren Dispersion die Ablesegenauigkeit etwas größer ist. Die zahlreichen starken Linien im äußeren Teil des Films, die hier nicht abgelesen werden konnten, deuten auch darauf hin, daß die weichere Eisenstrahlung von den leichten Elementen überhaupt besser gestreut wird. Während auf das Fehlen der Linie (301) wegen der geringen zu erwartenden Intensität kein großes Gewicht zu legen ist, so muß doch auf einen wesentlichen Unterschied bei der innersten Linie hingewiesen werden. Es war in unserem Falle nicht möglich, diese Linie mit (110) zu identifizieren, hingegen läßt sie sich recht gut mit der β-Linie von (111) identifizieren, insbesondere da wegen der sehr großen Intensität der entsprechenden α-Linie, diese β-Linie unbedingt auftreten müßte. Es muß noch bemerkt werden, daß der Polarisationsfaktor für diese innerste Linie bei Kupferstrahlung wesentlich günstiger liegt als bei Eisenstrahlung, so daß ein Fehlen von (110) nicht zu erklären wäre, wenn ihre Intensität auch nur annähernd dem von Vegard angegebenen Wert gleichkommt. Es hat nicht den Anschein, daß die Aufspaltung an dieser Stelle einen weiteren Reflex verdecken könnte. Da jedoch die Linien (301) und (110) für die von Vegard angegebene Struktur wesentlich sind, soll versucht werden, die Aufnahme mit längerer Belichtungszeit zu wiederholen. Der vorliegende Film schließt jedenfalls die Raumgruppe T_h^6 noch nicht aus.

---

[1]) ss = sehr schwach, s = schwach, ms = mittel bis schwach, mst = mittel bis stark, st = stark, sst = sehr stark.

so daß man mit der Möglichkeit rechnen muß, daß die Molekülschwerpunkte doch in den Würfelecken liegen.

α- und β-Sauerstoff. Da die α-β-Umwandlung schon bei 23,5° auftritt, wurden die Aufnahmen vom β-Sauerstoff bei 16° gemacht, um sicher zu sein, daß durch das Temperaturgefälle entlang dem Kupferstab die Temperatur der Schicht nicht über den Umwandlungspunkt getrieben wurde. Hierzu wurde die Tiefdruckseite der „Kältemaschine" während des ganzen Versuches mit einer Leyboldschen Ölpumpe verbunden. Der β-Sauerstoff wurde bei $29 \pm 1°$ abs. belichtet. Es liegen je zwei Aufnahmen vor mit Belichtungszeiten zwischen 2 und $2^1/_2$ Stunden.

Tabelle 4. α- und β-Sauerstoff.

α-Sauerstoff			McLennan u. Wilhelm		β-Sauerstoff			Berechnet nach McLennan u. Wilhelm		
ϑ	Q	J	ϑ	J	ϑ	Q	J	ϑ	Q	h k l
β 11,0°	0,073	s	—	—	β 10,8	0,072	s	—	—	—
12,0	0,073	m	—	—	12,0	0,073	m	—	—	—
—	—	—	14,12	s	—	—	—	14,3	0,102	1 1 0
β 14,7	0,131	m	14,48	m	β 14,7	0,131	m	β 14,7	0,132	2 0 0
	(?)		15,27	s	—	—	—	15,3	0,118	1 0 1
16,1	0,130	sst	16,3	st	16,2	0,131	sst	16,4	0,132	2 0 0
17,3	0,150	st	17,22	st	17,6	0,155	st	17,5	0,153	0 1 1
18,8	0,176	m	(18,8)	—	—	—	—	—	—	—
24,0	0,279	ms	23,49	m	24,0	0,279	s	23,9	0,274	0 2 0
—	—	—	—	—	—	—	—	24,3	0,285	2 1 1
26,6	0,338	m	26,36	s	26,7	0,338	s	26,7	0,338	0 0 2
27,8	0,365	mst	27,36	s	27,7	0,362	mst	27,8	0,366	3 1 0
—	—	—	28,48	st	—	—	—	28,5	0,382	3 0 1
28,8	0,389	mst	28,48	st	—	—	—	28,9	0,392	1 2 1
29,7	0,410	s	—	—	29,3	0,400	ms	29,4	0,406	2 2 0
30,8	0,443	m	31,04	s	30,6	0,439	m	30,7	0,440	1 1 2
32,0	0,473	m	32,01	s	32,0	0,473	ss	31,8	0,470	2 0 2
33,3	0,510	m	—	—	33,6	0,519	m	34,0	0,528	4 0 0
25,1	0,559	m	35,12	m	—	—	—			
	(ss)		—	—	—	—	—	37,1	0,612	0 2 2
	(ss)		—	—	—	—	—	38,5	0,650	1 3 0
									0,656	3 2 1
	(ss)		—	—	—	—	—	39,5	0,681	4 1 1
	(ss)		—	—	40,3	0,708	ss	40,2	0,702	0 3 1
									0,704	3 1 2
	(ss)		—	—	41,7	0,749	ss	41,6	0,744	2 2 2
	—		—	—	—	—	—	43,4	0,794	1 0 3
									0,802	4 2 0
	(ss)		—	—	—	—	—	44,4	0,829	0 1 3
									0,834	2 3 1
	(ss)		—	—	45,8	0,872	ms	45,6	0,866	4 0 2
	(ss)		—	—	46,4	0,888	s	46,8	0,896	5 1 0
	—		—	—	—	—	—	47,6	0,912	5 0 1
48,8	0,958	ss	—	—	—	—	—	49,0	0,961	2 1 3
50,1	0,995	s	—	—	50,0	0,993	m	49,9	0,988	1 3 2

In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt, wobei die Messungen von McLennan und Wilhelm an α-Sauerstoff zum Vergleich mit angeführt sind. Es ist $4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2 = Q$ gesetzt.

Aus der Tabelle ersieht man sofort, daß die beiden Modifikationen einander sehr ähnlich sind. Der einzige eindeutige Unterschied findet sich in der Linie mit $\vartheta = 18{,}8^0$, die auf beiden α-Filmen deutlich vorhanden war und auf beiden β-Filmen fehlte. Den zwei α-Linien $\vartheta = 28{,}8$ und 29,7 steht auf den β-Filmen nur *eine* Linie mit $\vartheta = 29{,}3$ gegenüber, doch ist hier mit der Möglichkeit zu rechnen, daß in Wirklichkeit zwei Linien sich teilweise überdecken. Weiter außen liegen, wie in der ersten Spalte angegeben, noch eine Anzahl von Linien, die aber zu schwach sind, um eine genaue Ablesung zu gestatten. Wenn man die immerhin deutlichen Intensitätsunterschiede in den α- und β-Filmen berücksichtigt, erscheint die Behauptung berechtigt, daß die α-β-„Umwandlung" die Struktur zwar sehr wenig, aber doch merklich beeinflußt, wie ja auf Grund der geringen Umwandlungswärme von 21 cal/Mol[1]) zu erwarten war.

McLennan und Wilhelm konnten mit einigem Erfolg ihre Aufnahmen unter Zugrundelegung einer raumzentrierten rhombischen Zelle indizieren mit den Achsenlängen $a = 5{,}50$, $b = 3{,}82$ und $c = 3{,}44$ Å. In den letzten drei Spalten von Tabelle 4 wurden für alle zu erwartenden *hkl* unter Verwendung dieser Angaben die entsprechenden Werte von ϑ und $Q = 4 \sin^2 \vartheta/\lambda^2$ eingetragen. Wie man sieht, ist bei einer großen Anzahl von Linien die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten überraschend gut, bei den hier beschriebenen Versuchen sogar teilweise besser als bei McLennan und Wilhelm. Auch eine Anzahl von äußeren Linien, die von der Struktur verlangt werden und die McLennan und Wilhelm infolge des engen von ihnen ausgeblendeten Winkelbereiches nicht gefunden hatten, traten auf unseren Filmen auf. Hingegen finden sich ohne Zweifel einige Linien, die nicht in die Struktur passen, zunächst die auf allen α- und β-Filmen vorhandene innerste Linie mit ihrer β-Komponente. Diese Linie trat bei McLennan nicht auf, vielleicht weil sie von dem von ihm benutzten $1^1/_2$ mm weiten Kupferrohr absorbiert wurde. (Wie die Tabelle zeigt, waren dagegen auf unseren Filmen zwei von McLennan und Wilhelm angegebene Linien nicht zu finden.) Ferner fällt die schon erwähnte Linie $\vartheta = 18{,}8^0$ heraus, die bei McLennan und Wilhelm zwar auch vorhanden war, aber in der Diskussion nicht berücksichtigt wurde. Auch wenn wir die Annahme der Raumzentrierung

[1]) K. Clusius, l. c.

fallenlassen, gelingt es nur sehr gezwungen, diese Linien einzuordnen. Wenn es also auch den Anschein hat, als ob die von McLennan angegebene Struktur der Wirklichkeit sehr nahekommt, so können wir doch das Ergebnis nicht als endgültig betrachten. Bei der offenbar recht niedrigen Symmetrie der Kristalle erscheint es zwecklos, nach weiteren Indizierungsmöglichkeiten zu suchen. Dies ist um so bedauerlicher, als es recht schwierig sein wird, von diesen Modifikationen Einkristalle zu erhalten.

γ-Sauerstoff. Es wurden mit beiden Apparaten einige Aufnahmen auch von dieser bei den höchsten Temperaturen stabilen Sauerstoffmodifikation gemacht; doch gelang es bisher weder vollkommene Einkristalle noch ein genügend feinkörniges Pulver zu erhalten. Infolgedessen können hier noch keine eindeutigen Ergebnisse mitgeteilt werden. Auf Grund der vorliegenden Versuche kann man vermuten, daß auch der γ-Sauerstoff hexagonal in dichtester Kugelpackung kristallisiert. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden, um diese Frage zu klären.

Zusammenfassung. Es wird ein Apparat beschrieben, mit welchem Einkristalle niedrig schmelzender Substanzen hergestellt und mit dem Drehkristallverfahren röntgenographisch untersucht werden können.

Es wird eine Debye-Scherrer-Kamera mit eingebautem Gegenstromapparat angegeben für Strukturuntersuchungen an niedrig schmelzenden Substanzen zwischen 80 und 16° abs.

Der oberhalb von 35° abs. stabile β-Stickstoff kristallisiert in hexagonaler dichtester Kugelpackung mit 2 Molekülen in der Zelle und den Achsen $a = 4{,}03_4 \pm 0{,}00_9$ und $c/a = 1{,}63_3$.

Für den bei tieferen Temperaturen stabilen α-Stickstoff wurde die kubische Indizierung Vegards im wesentlichen bestätigt. Für die Würfelkante ergibt sich 5,67 ± 0,02 Å.

Die beiden unteren Modifikationen des festen Sauerstoffs weisen nur äußerst geringfügige gegenseitige Unterschiede auf. Mit der von McLennan und Wilhelm angegebenen rhombischen Zelle gelingt es nicht, sämtliche auftretenden Linien zu deuten.

Herrn Dr. C. Hermann sowie meiner Frau, Dr. B. Ruhemann, habe ich für sehr wertvolle Hilfe bei der Indizierung der Aufnahmen zu danken.

Die für die Versuche benötigte flüssige Luft wurde im Röntgenlaboratorium der Technischen Hochschule mit der von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gestifteten Anlage hergestellt, die Herr Prof. Glocker in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte.

Stuttgart, Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Die Verstärkung der Prädissoziation durch Stöße und das Beersche Gesetz.

Von **V. Kondratiew** und **L. Polak** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. April 1932.)

Es wurde durch die Aufnahme des Absorptionsspektrums von gasförmigem Brom bei verschiedenen Drucken und Schichtdicken festgestellt, daß von einer gewissen Wellenlänge ($\sim$ 5430 Å) an die Absorption bei größerem Drucke eine selektive Verstärkung erleidet; in diesem Gebiet ($\lambda < 5430$ Å) ist also das Beersche Gesetz nicht mehr gültig. Derselbe selektive Druckeffekt wurde auch bei der Verdünnung des Broms mit Sauerstoff beobachtet. Die selektive Verstärkung der Absorption bei der Erhöhung des Druckes wurde durch die Prädissoziation der Br_2'-Moleküle erklärt. Eine analoge selektive Absorptionsverstärkung wurde auch im Falle von Stickstoffdioxyd gefunden, und zwar in dem Spektralgebiete, das mit dem von Henri entdeckten Prädissoziationsgebiet zusammenfällt.

Nach dem Beerschen Gesetz bleibt die Absorption eines Stoffes bei konstantem Produkt $p \cdot x$, wo p der Druck (bzw. Konzentration) und x die Dicke der absorbierenden Schicht ist, konstant. Die Ursachen der Abweichungen von diesem Gesetz, die in manchen Fällen beobachtet wurden, sind sowohl chemischer als auch physikalischer Natur. Unter den letzteren sind diejenigen Abweichungen von einem besonderen Interesse, welche eine gewisse selektive Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweisen, und zwar aus dem Grunde, weil gerade diese Selektivität auf die tiefsten innerhalb des Moleküls sich abspielenden Vorgänge hinweist.

Die Abweichung vom Beerschen Gesetz, welche wir im Falle des gasförmigen Broms beobachtet haben, ist sicher von dieser Art. Wir haben nämlich das Absorptionsspektrum von Brom bei konstantem Produkt $p \cdot x$ und verschiedenen Einzelwerten von p und x aufgenommen, wobei der Bromdruck in den Grenzen zwischen 4 und 200 mm Hg variiert wurde. Das Absorptionsspektrum wurde mit Hilfe eines kleinen Gitterspektrographen von Zeiss in erster Ordnung aufgenommen. Vergleicht man das Absorptionsspektrum von einem 1 m langen mit dem Bromdampf bei dem Druck von 4 mm Hg gefüllten Rohre mit dem des 2,65 cm langen Rohres bei dem Druck von 150 mm Hg, so sieht man, daß beide Spektren bis zu einer bestimmten Wellenlänge (in bezug auf die Intensität der Absorptionsbanden) vollkommen gleich sind. Von dieser Wellenlänge (etwa 5430 Å) an nimmt die Absorption des kurzen Rohres sehr stark zu. Man kann also sagen, daß im Falle des Absorptionsspektrums des Broms das Beersche

Gesetz nur für die Wellenlängen, die größer als 5430 Å sind, streng gilt, während die Absorption bei den kürzeren Wellenlängen von diesem Gesetz stark abweicht. Denselben Druckeffekt beobachtet man, wenn man statt einer Erhöhung des Bromdruckes dem Bromdampf Sauerstoff zumischt. Fig. 1 stellt die Absorptionsspektren 1. des reinen Broms (4 mm Druck, 1 m Schichtdicke) und 2. des mit Sauerstoff stark verdünnten Broms (dieselbe Schichtdicke, der Partialdruck von Brom beträgt auch 4 mm, der vom Sauerstoff etwa 600 mm) dar. Wie aus dieser Figur zu ersehen ist, sind beide Spektren bis zu einer gewissen Grenze fast vollkommen identisch (eine etwas verstärkte Absorption des verdünnten Broms beruht darauf, daß infolge des erhöhten Druckes die Banden verbreitert sind). Von der Wellenlänge $\sim$ 5430 Å an, welche dem Übergang $v'' = 0 \rightarrow v' = 20$ entspricht, beginnt die Zunahme der Absorption des verdünnten Broms relativ zu reinem Brom merklich zu werden. Mit zunehmender Schwingungszahl des angeregten Zustandes (v') wird der Unterschied beider Spektren ausgeprägter und bei $v' = 24$ sind diese Spektren nicht mehr zu vergleichen. Dieser Unterschied beider Spektren zeichnet sich noch dadurch aus, daß die beiden Röhren (mit reinem und mit verdünntem Brom bei demselben Partialdruck des letzteren) beim Durchsehen mit bloßem Auge merklich verschieden gefärbt erscheinen; während das Rohr mit reinem Brom eine überwiegend gelbe Farbe hat, ist das andere Rohr gelb-orange gefärbt.

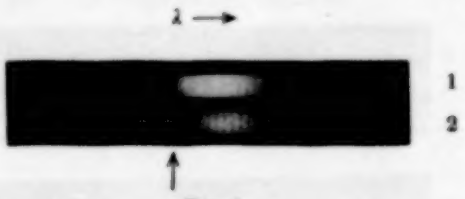


Fig. 1.
1. 4 mm Br_2.
2. 4 mm Br_2 + 600 mm O_2.

Die Erklärung dieser Wirkung der Druckerhöhung auf das Absorptionsspektrum des Broms ist zweifellos in der selektiven Verbreiterung der Absorptionslinien zu suchen, welche durch die induzierte Prädissoziation des Brommoleküls hervorgerufen ist. Dieselbe Erscheinung haben kürzlich Loomis und Fuller[1]) auch bei der Jodabsorption beobachtet und in ähnlicher Weise erklärt. Zugunsten dieser Annahme spricht die Tatsache, daß die Ausbeute bei der photochemischen Reaktion $Br_2 + H_2 = 2\,HBr$ bei der Bestrahlung mit 5461 Å nur etwa auf die Hälfte des Wertes sinkt, welcher der Reaktion unter der Einwirkung des Lichtes der im kontinuierlichen Gebiet der Bromabsorption liegenden Wellenlängen entspricht[2]).

[1]) F. W. Loomis u. H. Q. Fuller, Phys. Rev. **39**, 180, 1932.

[2]) W. Jost, ZS. f. phys. Chem. **134**, 92, 1928. Eine erhebliche (sechsfache) Verminderung der Ausbeute bei der Bestrahlung mit dem Licht des Banden-

Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die angeregten Br_2-Moleküle fast ebenso leicht die Br-Atome liefern wie die im Kontinuum absorbierenden Moleküle.

Bei der Druckeinwirkung auf die Bandenabsorption beider Halogene handelt es sich um die induzierte Prädissoziation, welche dadurch zustande kommt, daß unter der Einwirkung der Molekülfelder der benachbarten Moleküle die sonst verbotenen strahlungslosen Übergänge von einem Energieniveau auf das andere stattfinden. Man kann aber erwarten, daß auch die nicht verbotenen Übergänge (eigentliche Prädissoziation) durch die Druckerhöhung, die die Energieniveaus verbreitert, begünstigt werden. Daß das wirklich der Fall ist, geht aus unseren Versuchen über NO_2-Absorption hervor. Wir haben die Absorptionsspektren des reinen (Schichtdicke 1 m, Dampfdruck 3 mm Hg) und des mit Sauerstoff verdünnten NO_2-Dampfes (derselbe Partialdruck des NO_2, Sauerstoffpartialdruck etwa 600 mm, Schichtdicke 1 m) aufgenommen. Fig. 2 stellt die Ergebnisse dieser Untersuchungen dar. Wie man sieht, ist der Druckeffekt in diesem Falle noch deutlicher ausgeprägt als im Falle von Brom. Obschon auch hier die Absorptionsbanden des mit Sauerstoff verdünnten Gases bei allen Wellenlängen etwas intensiver sind, was mit der gewöhnlichen Druckverbreiterung in Zusammenhang steht, fängt die selektive Verstärkung der Absorption erst in dem Gebiet der kürzeren Wellenlängen an. Es ist besonders auffallend, daß, obgleich die Aufnahme 4 der Fig. 2 zweimal länger exponiert wurde als die Aufnahme 3, doch die verstärkte selektive

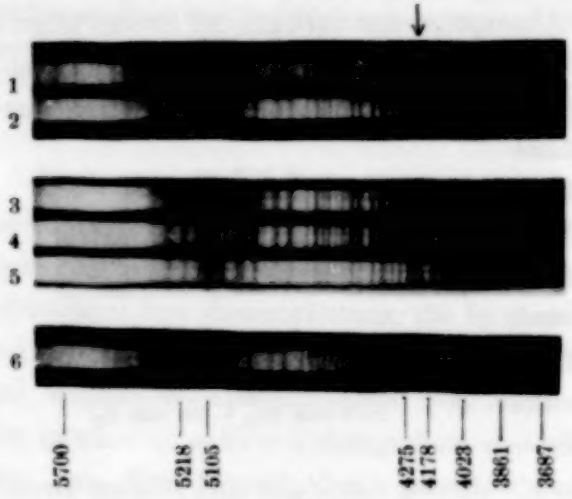


Fig. 2.
1. 3 mm NO_2 + 600 mm O_2.
2. 3 mm NO_2.
3. NO_2, Expositionsdauer 30 sec.
4. $NO_2 + O_2$, Expositionsdauer 60 sec.
5. NO_2, Expositionsdauer 60 sec.
6. Cu—Fe-Bogen.

absorptionsgebietes im Vergleich mit dem Kontinuum in dem analogen Fall des Jods [Reaktion $J_2 + C_2H_4J_2 = C_2H_4 + 2\,J_2$; H. J. Schumacher und G. Stieger, ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 348, 1931] erklärt sich wahrscheinlich durch die Kompliziertheit des Äthylenjodidmoleküls, das sehr leicht die Anregungsenergie des Jodmoleküls aufnimmt, ohne es zu dissoziieren.

Absorption an der ersten Aufnahme (4) noch deutlich zu erkennen ist. Nach den Angaben von Henri[1]) beginnt die Prädissoziation des Stickstoffdioxyds zwischen 4100 bis 3800 Å. Wie aus Fig. 2 zu sehen ist (siehe die Vergleichsaufnahme 6, wo einige Linien des Cu—Fe-Bogens angedeutet sind), kommt der selektive Druckeffekt gerade in diesem Gebiet zum Ausdruck. Die durch diesen Effekt ausgezeichnete Prädissoziationsgrenze ist vielleicht noch um etwa 100 Å nach Rot verschoben (bis etwa 4240 Å). Hier ist aber der Effekt sehr schwach. Diese Verschiebung der Prädissoziationsgrenze steht vielleicht noch damit in Zusammenhang, daß wir es hier mit der induzierten Prädissoziation von den Energieniveaus zu tun haben, welche durch die Anregung der schwingenden Moleküle entsteht. Ob das wirklich der Fall ist, ist schwer zu beurteilen, weil das Absorptionsspektrum des Stickstoffdioxyds noch gar nicht eingeordnet worden ist.

Leningrad, Institut für chemische Physik.

[1]) V. Henri, Molekülstruktur, Leipziger Vorträge 1931, S. 131.

Demonstration der Brennpunkts- und Auflösungseigenschaften des Feldes eines Zylinderkondensators an Kathodenstrahlen.

Von **Helmut Voges** in Kiel.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1932.)

Die Abbildungseigenschaften von Magnetfeldern für Korpuskularstrahlen sind bekannt (z. B. Halbkreismethode). Von Hughes und Rojansky sind die Bedingungen der Abbildung durch das Feld eines Zylinderkondensators entwickelt worden, wobei der charakteristische Öffnungswinkel $\varphi = \frac{\pi}{\sqrt{2}}$ $= 127^0\,17'$ beträgt. Es wird eine experimentelle Nachprüfung gegeben, bei der der volle Strahlverlauf sichtbar gemacht wird. Die Versuche zeigen in getrennten Aufnahmen die beiden für das Auflösungsvermögen im Geschwindigkeitsspektrum maßgebenden Punkte: Die Vereinigung divergenter Strahlen gleicher Geschwindigkeit und die Trennung verschiedener, nahe benachbarter Geschwindigkeiten.

A. Problemstellung. Zur Vereinigung eines divergenten Bündels von Elektronenstrahlen gleicher Geschwindigkeit und zur Geschwindigkeitsauflösung eines inhomogenen Elektronenstrahles benutzt man seit einigen Jahren neben der — schon älteren Magnetfeldmethode — Ablenkung der Elektronen durch ein transversales magnetisches Feld die Ablenkung durch das Feld eines Zylinderkondensators. Das elektrische Feld hat gegenüber dem magnetischen Felde den Vorzug, daß sich Streufelder leichter vermeiden lassen[1]), so daß es möglich ist, die Elektronen vor dem Eintritt in das ablenkende Feld und nach dem Austritt aus dem Feld in ihrer Bahn praktisch unbeeinflußt zu lassen. Schon vorher verwandt, aber noch nicht in ihrer vollen Wirksamkeit ausgenutzt, erhielt die Zylinderfeldmethode ihre volle Bedeutung durch die Arbeiten von Hughes und Rojansky[2]), die ihr die theoretischen Grundlagen gaben. Was die Leistungsfähigkeit dieser Methode hinsichtlich des Auflösevermögens betrifft, so ist bei näherer Betrachtung der von Hughes und Rojansky abgeleiteten Gleichungen zu sehen, daß sie, wenn es sich um Feinstruktur handelt, der Magnetfeldmethode praktisch gleichkommt.

Das Prinzip der Zylinderfeldmethode ist kurz folgendes. Wir denken uns durch einen Zylinderkondensator einen Schnitt senkrecht zur Achse

[1]) H. Löhner, Ann. d. Phys. **6**, 50, 1930. Vorher C. Ramsauer in unveröffentlichten Arbeiten, s. bei Löhner.

[2]) A. Ll. Hughes u. V. Rojansky, Phys. Rev. **34**, 284, 1929.

gelegt und betrachten Bahnen von Elektronen in dieser Ebene. Betritt ein Elektron das Feld des Kondensators senkrecht zum Radius, das ist normal zu den Kraftlinien im Punkte E mit den Koordinaten $r = r_0$, $\varphi = 0$ [s. Fig. 1][1]) mit der Geschwindigkeit V_0 Volt, so wird es eine Kreisbahn beschreiben, wenn die an die Platten angelegte Potentialdifferenz V mit V_0 in der folgenden Beziehung steht:

$$V = 2\,V_0 \log_e(R_a/R_i).$$

Für Elektronen mit der gleichen Geschwindigkeit V_0, die das Feld ebenfalls in E, aber in Winkeln $+$ bzw. $-\alpha$ zur Normalen betreten, erhalten wir keine Kreisbahnen mehr, nicht einmal Bahnen, die wir durch einen elementaren analytischen Ausdruck angeben können. Die Differentialgleichung ihrer Bahnen läßt sich nur näherungsweise lösen, wobei sich Bahnen wie die für $\alpha = \pm 10^0$ berechneten, A und I der Fig. 1, ergeben, die sich wieder bei einer Winkelöffnung des Kondensators von $\varphi = \pi/\sqrt{2} = 127^0\,17'$ vereinigen. Der Vereinigungspunkt fällt nicht mit einem Punkt der Kreisbahn M zusammen, sondern zeigt eine Abweichung in Richtung des Radius nach innen um

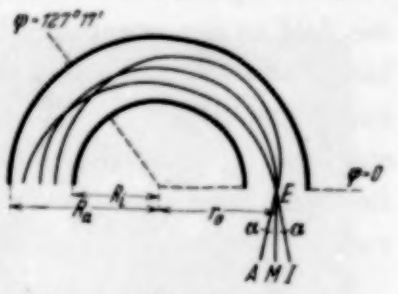


Fig. 1.

$$s = {}^4/_3\,\alpha^2 r_0.$$

Dieser Wert gibt die Dicke des „Brennpunktes" an. Der Brennpunkt hat hier dieselbe Gestalt wie bei der Magnetfeldmethode, er hat nach außen eine scharfe Kante, bestimmt durch die Kreisbahn r_0 und zeigt nach innen ein „Abklingen". Für kleine Winkel ist die Abweichung von vollständiger Vereinigung des Bündels praktisch unwesentlich.

Auch die Auflösung eines inhomogenen Elektronenstrahles entspricht der durch ein Magnetfeld. Nehmen wir an, der in E normal eintretende Elektronenstrahl bestehe nicht nur aus Elektronen der Geschwindigkeit V_0, sondern enthalte außerdem Elektronen der Geschwindigkeit v, die nur wenig von V_0 verschieden ist. Auch die Bahn dieser Elektronen weicht von der von Elektronen mit V_0 beschriebenen Kreisbahn ab und hat ebenfalls beim Winkel $\varphi = \pi/\sqrt{2} = 127^0\,17'$ den größten Abstand von dieser, der gegeben ist durch

$$d = (2\beta - 4\beta^2)\,r_0,$$

wo $\beta = (V_0 - v)/V_0$.

[1]) Fig. 1 übernommen von E. Rudberg, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 628, 1930.

Zum Vergleich seien die entsprechenden Werte s_m und d_m gegeben, die man bei Verwendung eines Magnetfeldes erhält:

$$s_m = \alpha^2 r_0 \quad d_m = 2\beta r_0.$$

Die experimentelle Nachprüfung der gefundenen Ergebnisse, wie sie von Hughes und McMillen[1]) ausgeführt wurde, beschränkte sich bisher darauf, daß in der Lage des theoretisch zu erwartenden Brennpunktes ein Spalt angebracht wurde, hinter dem der Strahl aufgefangen und elektrometrisch gemessen wurde. Hiermit ließ sich zwar zeigen, daß in dem benutzten Geschwindigkeitsbereich von 50 bis 200 Volt die Proportionalität zwischen V_0 und V erfüllt war, die Strahlen auch (mit kleinen Abweichungen) das Feld an den erwarteten Stellen verließen; doch mangelt eine unmittelbare Nachprüfung des Gesamtverlaufs. Um diese zu erhalten und zugleich eine unmittelbare Anschauung von dieser eigenartigen, geschlossener analytischer Darstellung unzugänglichen, aber praktisch interessanten Erscheinung zu liefern, unternahm ich Versuche, in denen der ganze Strahlverlauf sichtbar wird.

B. Versuchsanordnung. Die Bahnen der Elektronen wurden durch Anregung von Stoßleuchten in Quecksilberdampf sichtbar gemacht, wobei der Vakuumtopf benutzt wurde, in dem Laß[2]) die Polarisation bei Elektronenstoßleuchten untersucht hatte. In diesen Vakuumtopf (s. dort Fig. 2, S. 707) wurde ein Zylinderkondensator gebaut, wie Fig. 2 zeigt. Die Breite der Platten, 3,6 cm, gab hinreichende Gewähr für ein verzerrungsfreies Feld im Innern. Die Anode A_1 wurde trichterförmig ausgebildet und nebst der Oxydkathode K exzentrisch zur Drehachse des Schliffs S_1 angeordnet, um den Strahl in beliebigen Winkeln in das Feld des Kondensators schicken zu können. Die Trichterform der Anode an Stelle der einfachen Lochblende wurde in Anlehnung an Brüche[3]) gewählt. In der vorliegenden Anordnung ergab auch die Lochblende einen scharf begrenzt weiterlaufenden Strahl, falls dessen Stromstärke durch Regulierung der Kathodenheizung geeignet gewählt wurde. Zur Demonstration der Brennpunktseigenschaft wurde der

Fig. 2. Zylinderkondensatoranordnung.
$Ra = 5{,}6$ cm.
$Ri = 4{,}2$ cm.

[1]) A. Ll. Hughes u. J. H. McMillen, Phys. Rev. **34**, 291, 1929.
[2]) J. Laß, Ann. d. Phys. **3**, 701, 1929.
[3]) E. Brüche u. W. Ende, ZS. f. Phys. **64**, 186, 1930; E. Brüche, Jahrb. d. Forschungsinstituts d. AEG II, S. 123, 1930.

Elektronenstrahl normal und in Winkeln + bzw. $-\alpha$ in das Feld geschickt. Diese drei Stellungen wurden nacheinander auf dieselbe photographische Platte aufgenommen. Zur Darstellung der auflösenden Eigenschaft des Feldes wurden bei konstant gehaltenem Felde dem Elektronenstrahl verschiedene Geschwindigkeiten gegeben und die entstehenden Bahnen gleichfalls photographiert.

Als Platten wurden Agfa-Isochrom-Platten verwandt.

C. Ergebnisse. Die Aufnahmen geben die Anordnung in etwa zwei Drittel der natürlichen Größe wieder. Da der photographische Apparat ziemlich nahe an die Anordnung herangebracht werden mußte, ließ sich

Fig. 3a.

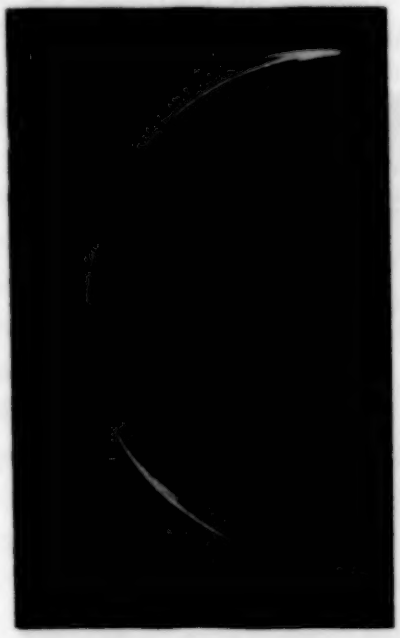


Fig. 3b.

eine kleine Verzerrung des Bildes nicht vermeiden. So scheinen die Strahlen den Kondensator etwas zu tief zu betreten. Der Eintrittspunkt E liegt hinter dem Halter der inneren Feldelektrode (vgl. Fig. 3 und 4 mit Fig. 2). Da der Öffnungswinkel des Kondensators 160° betrug, verlaufen die Strahlen nach dem Austritt aus dem Feld geradlinig nach außen.

Die Fig. 3a und 3b zeigen die Brennpunktseigenschaft des Feldes. Die Elektronengeschwindigkeit betrug $V_0 = 138$ Volt, der innerste bzw. äußerste Strahl betrat unter einem Winkel α von + bzw $-7^0 \pm 1^0$ das Feld. Beiden Figuren liegt ein und dieselbe photographische Aufnahme zugrunde. Fig. 3a läßt die Begrenzungen des Feldes erkennen, während in Fig. 3b durch hartes Kopieren ein schärferes Strahlbild erzielt ist. Die Überein-

stimmung mit Fig. 1 ist nicht bloß qualitativ, sondern auch quantitativ gut, wie die Tabelle zeigt, in der die gemessene und für $\alpha = \pm 7^0$ berechnete Breite an drei charakteristischen Stellen verglichen wird.

Breite des Elektronenstrahlbündels.

φ	Gemessen mm	Berechnet mm
63^0 (maximale Breite)	5,5	5,6
90^0	4,5	4,6
127^0	0,8	0,7

Durch die Aufnahme Fig. 4 wird die auflösende Eigenschaft des Feldes demonstriert. Die drei Strahlen hatten die Geschwindigkeiten $V_0 = 138$ Volt, $v = V_0 \pm 6$ Volt. Man erkennt deutlich, daß sie in der Gegend von $\varphi = 127^0$ den größten Abstand voneinander haben. Die Auflösung zweier Bahnen mit V_0 und v bei 127^0 beträgt in Fig. 4 2,5 mm, während die theoretischen Berechnungen 2,6 mm verlangen. Wir haben also auch hier eine gute Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit den nach der Theorie zu erwartenden. Durch nachträgliche Beleuchtung ist in Fig. 4 auch die Kondensatoranordnung sichtbar gemacht.

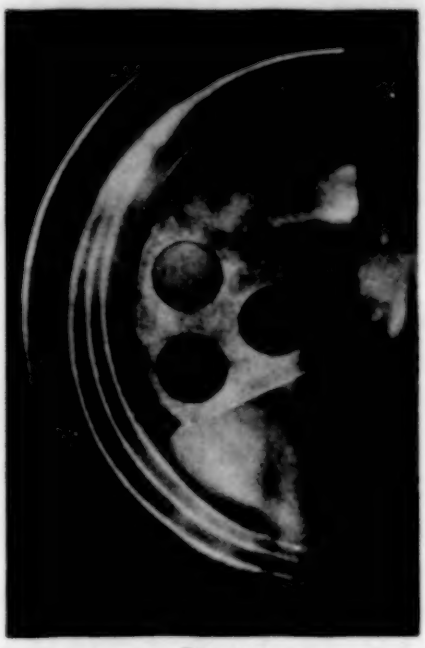


Fig. 4.

Von Einfluß war das magnetische Feld der Erde. Es verursachte eine Verschiebung der Strahlen nach innen, beim Brennpunkt um etwa 2 bis 3 mm. Eine Ablenkung der Strahlen nach hinten ließ sich durch Verschieben der Kathode gegen die Anode kompensieren.

Die Versuche wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. Kossel als Vorarbeit zu einer Dissertation im Institut für theoretische Physik zu Kiel ausgeführt. Herrn Prof. Dr. W. Kossel danke ich für sein reges Interesse am Fortgang der Arbeit, der Notgemeinschaft für Überlassung von Apparaten.

Kiel, 16. März 1932.

Bemerkung zur Formgebung von Blenden beim Arbeiten mit Elektronenstrahlen in Gasen.

Von **Hellmut Seyfarth** in Danzig-Langfuhr.

(Eingegangen am 2. Mai 1932.)

Verfasser dieser Note hatte nach Übersiedelung des Herrn Voges von *Kiel* nach *Danzig* Gelegenheit, die Korrektur vorstehender Arbeit und damit die Bemerkung über die geringe Bedeutung der Blendenform kennenzulernen. Im Anschluß daran mag vielleicht von Interesse sein anzuführen, daß nach den im hiesigen Institut und anderwärts gesammelten Erfahrungen ganz allgemein die für die *Raumladung* bestimmenden Größen, Gasdruck und Stromstärke, die *Blendenform* an Bedeutung für die Strahlausbildung weit übertreffen. Nach unseren Erfahrungen scheint es, daß man bei vorgegebener Blendenform und vorgegebenem Gasdruck durch Variation der Raumladungen, d. h. also der Stromstärke, stets die Ausbildung von „Fadenstrahlen" (wenigstens direkt hinter der Blende) erzielen kann.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen[1]).

Von **R. Mannkopff** in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. April 1932.)

Eine einfache Anordnung gestattet, im Lichtbogen die Anregung durch Temperaturbewegung von der durch Elektronenstoß spektroskopisch zu trennen. Es gelingt mit ihrer Hilfe, die Verstärkung der Atomlinien vor der Kathode auf Ionenwanderung und Diffusion zurückzuführen, Umkehrerscheinungen an Resonanzlinien werden zur Deutung mit herangezogen. Die Beobachtungen gestatten ferner Aussagen über die Art der Lichtanregung. Auf frühere spektroskopische Untersuchungen der Phasen des Wechselstrombogens und auf Nachweise der Ionenwanderung in Gasentladungen wird kurz hingewiesen.

Im Spektrum des Kohlelichtbogens treten die Linien fast aller Elemente vor der Kathode 10- bis 100fach verstärkt auf, während die Intensität der Bandenlinien über die Bogenlänge nur wenig schwankt. Diese Erscheinung hat sich zu einem einfachen und empfindlichen spektralanalytischen Nachweis der Elemente ausnutzen lassen[2]). Ihr Auftreten ist an die Verdampfung so kleiner Substanzmengen geknüpft, daß die Bandenemission des Bogens nicht sehr stark verändert wird[2]), die gegen Änderung der Entladungsbedingungen empfindlich ist. Einige Untersuchungen im vorigen Jahrhundert, die von Kayser[3]) kritisch besprochen sind, hatten weder diese Bedingung festgelegt, noch aufklären können, ob die Erscheinung mit einem Transport der Substanzen in der leitenden Bogenzone zusammenhängt.

Ob die Verstärkung der Atomlinien durch höhere Temperatur, durch höhere Dichte oder vielleicht durch im Kathodenfall beschleunigte Elektronen hervorgerufen wird, muß sich zeigen, wenn man den Lichtbogen unterbricht und sein Leuchten so kurze Zeit nach der Unterbrechung beobachtet, daß das Gas sich noch nicht merklich abgekühlt hat. Ist die Verstärkung durch Elektronenstoß verursacht, so muß sie schon etwa 10^{-6} sec nach der Unterbrechung verschwunden sein, da die im Felde beschleunigten Elektronen ihre Energie in weit kürzerer Zeit abgeben müssen und, wie vor allem das Abklingen des Kanalstrahlleuchtens zeigt,

---

[1]) Vorgetragen am 12. Juli 1931 in Göttingen; siehe auch Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 44, 1931. Der dort beschriebene magnetische Effekt soll in anderem Zusammenhange diskutiert werden.

[2]) R. Mannkopff u. Cl. Peters, ZS. f. Phys. **70**, 444, 1931.

[3]) H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. I, S. 162, 1900.

die mittlere Lebensdauer der angeregten Atomzustände sicherlich geringer als 10^{-6} sec ist.

Zur Beobachtung des Ausschaltmomentes wurde der Bogen einschließlich der Elektroden auf den Spalt des Spektroskops wenig vergrößert und scharf abgebildet, seine Achse verlief dem Spalt parallel. In den Stromkreis war ein Quecksilberunterbrecher eingeschaltet, auf dessen Achse eine kleine Trommel von 34 mm Durchmesser und 40 mm Länge aufgesetzt war. Dieser Hohlzylinder, der unmittelbar vor dem Spalt rotierte, trug zwei achsenparallele Schlitze von 2 mm Breite und der Länge des Spaltes auf gegenüberliegenden Seiten der Achse, die bei einer bestimmten Stellung des Rotors den Lichtweg freigaben. Das Gehäuse des Unterbrechers mit den Kontaktplatten, zwischen denen der Quecksilberstrahl des Rotors den Strom schloß und öffnete, stand auf einer Drehscheibe. Der Zeitpunkt der Stromunterbrechung konnte daher durch Drehen des Unterbrechergehäuses gegen den Zeitpunkt des Lichtdurchganges verschoben werden und es war auf diese Weise möglich, den Lichtbogen eine einstellbare kleine Zeit vor oder nach der Unterbrechung des Stromes zu beobachten (Fig. 1).

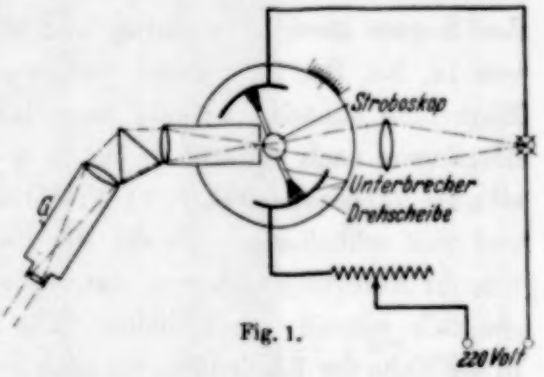


Fig. 1.

Zur Beobachtung und Photographie des Spektrums diente ein Prismenapparat von Schmidt und Haensch von 20 cm Brennweite. Der Quecksilberunterbrecher unterbrach bei 28 Umläufen in der Sekunde den Strom 112mal. Da die Breite der Schlitze der Stroboskoptrommel $^1/_{53}$ ihres Umfanges betrug, wurde der Lichtweg bei jedem Umlauf zweimal für weniger als $\frac{1}{28 \cdot 53} = 6{,}7 \cdot 10^{-4}$ sec freigegeben. Der Bogen brannte bei etwa 6 mm Länge im Mittel mit 5 Amp. Stromstärke, also etwa der doppelten Stromstärke in der stromführenden Zeitspanne. Variation von Bogenlänge, Stromstärke und Tourenzahl änderte nichts Wesentliches an den im folgenden beschriebenen Erscheinungen. Ebenso wurde bei der gewählten Schlitzbreite die Dauer des Nachleuchtens nicht verringert, wenn der Lichtbogenstrom statt durch Abschalten der Zuleitung durch Kurzschließen der Elektroden unterbrochen wurde. Diese schon einmal von Ramsauer und Wolff[1])

[1]) C. Ramsauer u. F. Wolff, Ann. d. Phys. **66**, 395, 1921.

mit Hilfe eines mechanischen Unterbrechers durchgeführte Schaltung wurde besonders darum nicht benutzt, weil die erreichbaren Stromstärken niedriger sind. Als Elektroden dienten gewöhnliche Homogenkohlen von 4 bis 5 mm Durchmesser.

Die Beobachtung des Spektrums ergab, daß die Linienverstärkung nicht mit der Unterbrechung des Stromes verschwand, wie es bei Elektronenstoßanregung hätte sein müssen. Dagegen zeigte sich eine andere Erscheinung, die, wenn auch weniger deutlich, auf Fig. 2 zu erkennen ist. Sämtliche Atomlinien begannen vom Augenblick des Abschaltens an, sich in den Lichtbogen hinein zu verlängern, bis sie den Raum zwischen den Elektroden nach etwa $2 \cdot 10^{-3}$ sec gleichmäßig erfüllten und die Verstärkung vor der Kathode vollständig verschwunden war. Obwohl die Gesamthelligkeit des Bogens stetig zurückging, nahm die Intensität der Resonanzlinien von Li, Na, Ba, Sr, Ca und von anderen in der Bogenkohle enthaltenen Elementen zunächst zu und diese blieben allein bis zum Wiederzünden des Bogens nach weiteren $2 \cdot 10^{-3}$ sec deutlich sichtbar. Anders verhielten sich die Bandenspektren von CN, CO und C_2. Ihre Intensität nimmt stetig und weit schneller ab, als die der Resonanzlinien oder selbst der Linien höherer Anregungsspannung, die, wie etwa das Zinktriplett $2\,^3S - 2\,^3P_{012}$ ebenfalls schnell verschwinden. Die Abnahme erfolgte etwas langsamer in der Nähe der Elektroden, wo nach $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec noch Spuren zu erkennen waren. Nach $2 \cdot 10^{-3}$ sec war der letzte Rest der Bandenlinien verschwunden. Eine unstetige Abnahme war bei keiner Linie oder Bande in der Gassäule festzustellen. Nach dem Wiederzünden des Bogens stellt sich die Linienverstärkung in etwa 10^{-3} sec in der ursprünglichen Form wieder her. Ihr allmähliches Verschwinden bei Stromunterbrechung erweckt den Eindruck, daß vor der Kathode angesammelte Mengen in den Bogen hinein sich ausbreiten.

Die Beobachtungen führen zu der Annahme, daß in der stromführenden Phase die mehr oder weniger stark ionisierten Elemente im elektrischen Felde wandern und sich vor der Kathode ansammeln. Ein Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn die Gasdichte und damit das Konzentrationsgefälle vor der Kathode so groß geworden ist, daß die Abwanderung durch Diffusion nach allen Seiten der Zuwanderung im stromleitenden Teile des Bogengases gleich wird.

Wenn diese Annahme zutrifft, sollte vom Zeitpunkt der Stromunterbrechung an nur noch die Diffusion wirksam sein und die Ausbreitung der Substanzen von der Kathode fort den Diffusionsgesetzen folgen. Da der Diffusionskoeffizient der Wurzel aus dem Atomgewicht proportional ist,

müßten Stoffe wie Li, Na, Ba sich verschieden schnell ausbreiten. Li sollte schneller wandern als Na, dieses schneller als Ba. Diese Vermutung war mit der beschriebenen Versuchsanordnung weder visuell noch photographisch zu bestätigen, wenn auch manches für ihr Vorhandensein sprach.

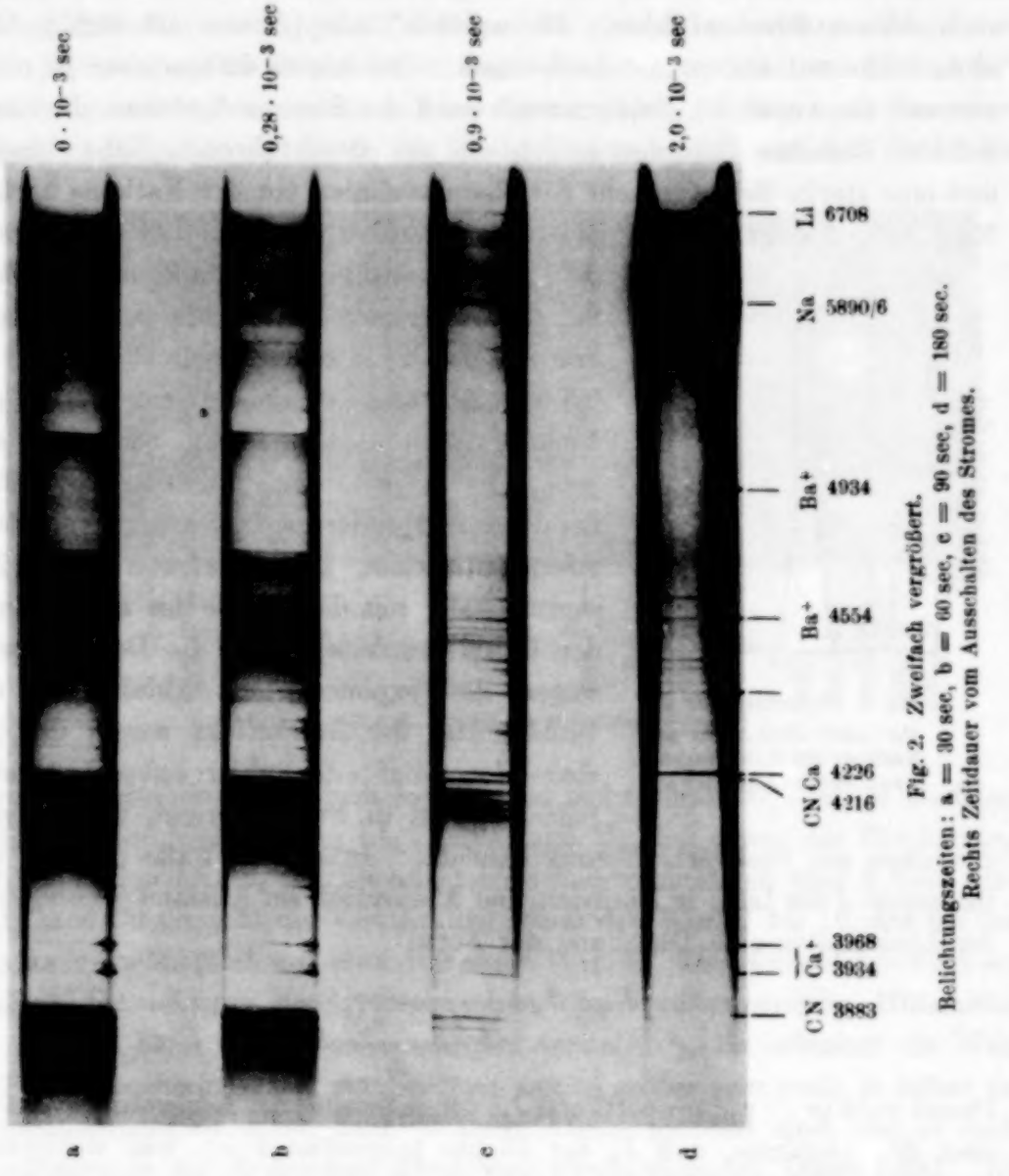


Fig. 2. Zweifach vergrößert.
Belichtungszeiten: a = 30 sec, b = 60 sec, c = 90 sec, d = 180 sec.
Rechts Zeitdauer vom Ausschalten des Stromes.

So scheinen in Fig. 2 nach 10^{-3} sec die Linien von Ba und Ba^+ bei 5535 und 4554 Å hinter dem Na-Dublett und der Li-Linie 6708 Å zurückgeblieben zu sein. Bei den verschiedenen Schwärzungen der verglichenen Linien sind jedoch zuverlässige Aussagen nicht möglich.

Dagegen sprechen zwei andere Erscheinungen für die gegebene Deutung.

Ob eine Ansammlung von Atomen vor der Kathode vorliegt, kann geprüft werden, wenn es gelingt, die Zahl der Atome eines jeden Elementes mit Hilfe der Absorption seiner Resonanzlinien zu messen. Da kontinuierliche Lichtquellen von hinreichend hoher Temperatur für den größten Teil des zu untersuchenden Wellenlängenbereichs fehlen, wäre dieser Versuch schwer durchzuführen. Die erhöhte Dampfdichte läßt sich jedoch ohne Mühe auf andere Art nachweisen. Die Atome diffundieren ja nicht nur auf die Anode zu, sondern auch nach der Seite und müssen dort eine Schicht kälteren Dampfes bilden die die stromführende Zone umgibt und eine starke Selbstumkehr der Resonanzlinien vor der Kathode herbeiführt. Fig. 3 zeigt am Beispiel der Mg-Singulettlinie 2852 Å, wie die Breite der Absorptionslinie entsprechend der Zahl der absorbierenden Atome mit dem Abstand von der Kathode sehr schnell abnimmt. In 0,6 mm Abstand ist sie auf ein Viertel gesunken. Weil man nicht mit Sicherheit angeben kann, wie die möglichen Ursachen der Linienverbreiterung im vorliegenden Falle zusammenwirken, ist es schwer, ihren Zusammenhang mit der Dichte des absorbierenden Gases abzuleiten. Da die Dopplerbreite wegen des exponentiellen Abfalls von der Linienmitte, der Starkeffekt wegen der geringen Ionendichte der kühleren absorbierenden Schicht kaum in Frage kommt, wird es sich vor allem um Stoßverbreiterung handeln. In diesem Falle gilt für die Intensität J der Linie in Emission und Absorption im Abstand $\nu - \nu_0$ von der Linienmitte eine Gleichung der Form

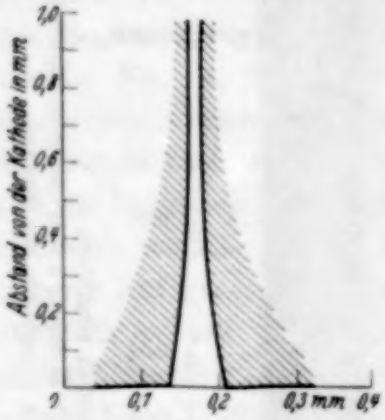


Fig. 3. Selbstumkehr der Mg-Linie 2852 Å vor der Kathode des Kohlebogens. Nach Messung gezeichnet.

$$J = J_0 \frac{1}{1 + \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha}}.$$

Damit wird $(\nu - \nu_0)^2$ proportional J_0, der Intensität der Linienmitte. Macht man die Annahme, daß J_0 der Dichte proportional ist, was wenigstens für dünne Schichten gilt, so ändert sich die Dichte wie das Quadrat der Breite der Absorptionslinien. Aus Fig. 3 würde man also auf eine Dichteabnahme auf den 16ten Teil in 0,6 mm Entfernung von der Kathode schließen.

Daß die Entstehung der Ansammlungen vor der Kathode mit der Ionisierung der Elemente zusammenhängen muß, folgt aus einer weiteren

besonders auffälligen Eigenschaft der Lichtbogenglimmschicht. Die Linienverstärkung ist nicht für alle Elemente gleich. So läßt sich aus Fig. 4 sofort ablesen, daß sie in der Reihenfolge Cu, Al, Fe, Ca und Na zunimmt. Dagegen ist sie in allen Fällen, außer bei Be, gleich für Linien desselben Elementes, deren Anregungsspannungen nicht allzu verschieden sind. Die Singulettlinien von Mg oder Cd zeigen die gleiche Intensitätszunahme vor der Kathode wie die Triplettlinien, sogar die Resonanzlinien von Ca und Ca^+ oder Mg und Mg^+ verhalten sich annähernd gleich. Ordnet man die untersuchten Elemente der Größe des Effektes nach, so fällt auf, daß die Linien

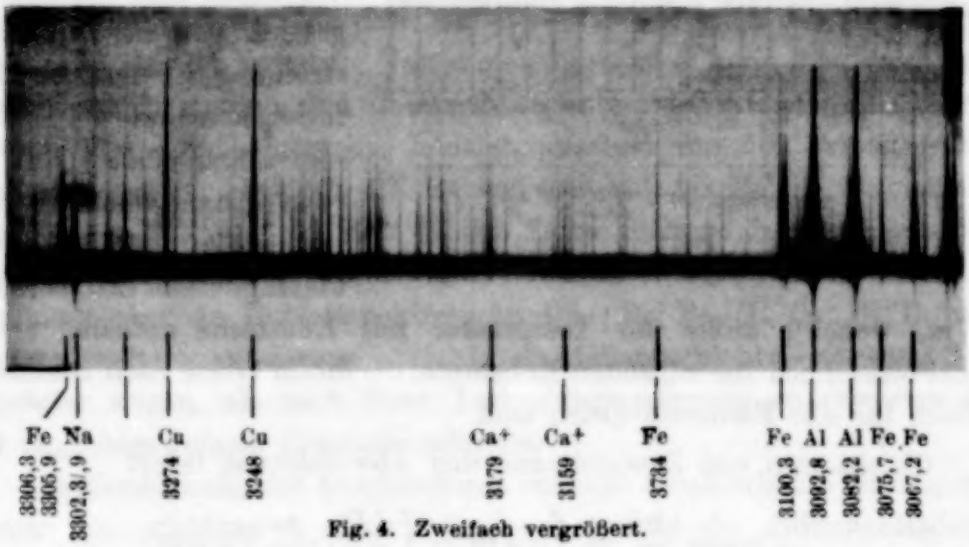


Fig. 4. Zweifach vergrößert.

vor der Kathode im allgemeinen um so mehr verstärkt sind, je niedriger die Ionisierungsspannung ist. Auf C und Hg, bei denen die Erscheinung fehlt, folgen Au, B, Be, Zn mit Ionisierungsspannungen über 8 Volt. Bei Ag und Cu erreicht die Verstärkung schon den Wert 7 bis 10, der bei den Alkalien schließlich auf etwa 100 steigt (Fig. 5). Die Reihenfolge folgt aus einer Betrachtung der Platten schon ohne photometrische Hilfsmittel.

Man kann diese Beobachtungen verstehen[1]), da offenbar die Wanderungsgeschwindigkeit zur Kathode um so größer sein muß, je höher der Ionisierungsgrad x ist, denn je mehr Atome ionisiert sind, um so mehr wandern in der Zeiteinheit durch den stromführenden Querschnitt. Die zuwandernde Menge ist gleich const $x/\sqrt{m}$, also außer von x nur vom Atomgewicht m abhängig, wenn man den vermutlich geringen Einfluß der Ionenradien auf die Wanderungsgeschwindigkeit vernachlässigt. Dies erscheint darum erlaubt, weil ein solcher Einfluß bei den Diffusionsgeschwindigkeiten

[1]) Siehe auch R. Mannkopff u. Cl. Peters, l. c., S. 446.

fehlt, während x sich mit der Ionisierungsspannung[1]) so stark ändert, daß es, wie man aus der Sahaschen Gleichung berechnen kann, bei der Temperatur des Bogens in der Reihe vom Hg zum K auf etwa den tausendfachen Wert ansteigt.

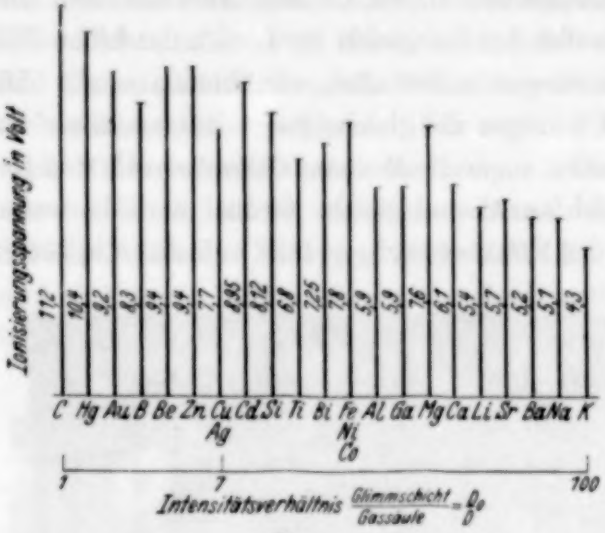


Fig. 5.

Die Abwanderung ist für alle Elemente gleichmäßig durch die Diffusion bedingt. Sie ergibt sich durch Integration über die Diffusionsströmung S, die von Diffusionskonstante d und Konzentrationsgefälle dD/dr, wo r den Abstand vom Kathodenbrennfleck bedeutet, linear abhängt. d läßt sich schreiben $c/\sqrt{m}$, wobei c außer der Temperatur nur Konstante enthält. c und const bezeichnen im folgenden Konstante, die ihrem Werte nach bestimmt, jedoch für alle Elemente gleich sind.

Gleichsetzen von Zuwanderung und Abwanderung liefert

$$-\text{const}\,\frac{x}{\sqrt{m}} = \int S\,d\Phi = \int \frac{dD}{dr}\cdot\frac{c}{\sqrt{m}}\sqrt{T}\,d\Phi.$$

Vernachlässigen wir, daß T und damit S in den äußeren Schichten des Bogens einen geringeren Wert hat, so ergibt die Intgration über alle Richtungen $d\Phi$ der Halbkugel für $\int\sqrt{T}\,d\Phi$ den Wert $2\pi r^2\sqrt{T}$. Damit wird $-x = \text{const}\cdot dD/dr$ oder $D = D_0 - xr$ const, worin die Konzentration an der Stelle r_D der Gassäule mit D, an der Kathodenoberfläche mit D_0 bezeichnet ist. Daraus folgt

$$D_0 = D + x\cdot r_D\cdot\text{const}, \qquad \frac{D_0}{D} = 1 + x\cdot r_D\cdot\frac{\text{const}}{D}.$$

Das Dichteverhältnis D_0/D ist also gleich 1 für den Ionisationsgrad $x = 0$ und steigt mit x stark an. Die Dichte D_0 selbst wächst ebenfalls linear mit x, außerdem mit D, also den in den Bogen eingeführten Substanzmengen. Die Überlegung zeigt, daß die berechnete Dichteverteilung sich in gleichem Sinne wie die beobachtete Linienverstärkung mit Ioni-

[1]) M. N. Saha, ZS. f. Phys. 6, 40, 1921.

sierungsspannung, Substanzzufuhr und Abstand von der Kathode ändert, und ebenfalls vom Atomgewicht unabhängig ist. Sie läßt ferner erwarten, daß weitere Einflüsse von erheblicher Größe nicht auftreten.

Aus der mit zunehmender Ausbildung der Glimmschicht stetig abnehmenden Reihe der Ionisierungsspannungen erscheint eine Anzahl der Elemente nach rechts herausgerückt. Be, Zn, Cd, Mg sammeln sich stärker vor der Kathode an, als ihrer Ionisierungsspannung entspricht. Sie alle besitzen außer dem Grundzustand noch höhere metastabile Niveaus, die Grundzustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ des Triplettsystems, die im Bogen bei Mg oder Ca und selbst bei Zn, wo sie 4 Volt über dem Grundzustand liegen, zahlreich vorhanden sind, wie etwa das Auftreten des Zn-Tripletts 4810, 4722, 4680 Å beweist. Von diesen Zuständen kann die Ionisierung leichter erreicht werden, und die Anzahl der ionisierten Atome wird dadurch stark erhöht. So beträgt die Ionisierungsarbeit von den Triplettgrundzuständen aus nur noch 4,9, 4,1, 5,4 und 5,17 Volt für Mg, Ca, Zn und Cd. Bei Be ist der Einfluß der metastabilen Terme nicht so deutlich, immerhin wandert es im Bogen stärker als Bor, das zwar eine kleinere Ionisierungsspannung, aber ein Dublettspektrum besitzt. Bei Fe, Ni, Co, Bi, Ge und anderen sollte man daraus, daß sie die Glimmschichtverstärkung ausgeprägter zeigen, als nach ihrer Ionisierungsspannung zu erwarten ist, auf langlebige höhere Zustände schließen.

Die Verstärkung der Atomspektren entsteht durch erhöhte Dichte, entspricht also nicht etwa dem Kathodenglimmlicht der Glimmentladung. Eine Wirkung der durch die ungefähr 10 Volt des Kathodenfalls beschleunigten Elektronen muß in größerer Nähe der Kathode zu suchen sein, da[1]) die Ausdehnung des Potentialfalls vor der Kathode auf weniger als eine mittlere freie Weglänge beschränkt ist. In der Tat findet man, wenn man die Kathode stark vergrößert und sehr scharf abbildet, noch eine zweite Zone von weniger als $^1/_{20}$ mm Dicke, in der nicht nur die Atomlinien, sondern zum Teil auch die Banden eine Verstärkung erfahren. Vor allem treten hier auch höhere Funkenlinien auf, die selbst bei einer Gesamtanregungsarbeit von 20 Volt noch kräftig erscheinen. Leicht zu zeigen ist dies an den Linien von Cd^+ 2748 und 2573 Å oder von Sn^+ 3352 und 3283 Å. Bei Metallbögen sind bereits ähnliche Beobachtungen von Nagaoka und Sugiura[2]) gemacht. Sie stellten außer Starkeffekten das Auftreten höherer Anregungsstufen vor beiden Polen fest. Sicherlich ist die Möglichkeit, Zusatzkonzentrationen von 10^{-4}% dicht vor der Kathode

[1]) S. S. Mackeown, Phys. Rev. **34**, 611, 1929.
[2]) H. Nagaoka u. Y. Sugiura, Jap. Journ. of Phys. **3**, 45, 1924.

des Kohlebogens bei vielen Elementen noch nachzuweisen, auf die besonders günstigen Anregungsbedingungen in dieser Schicht zurückzuführen[1]).

Eine weitere Folgerung bezieht sich auf die Anregungsvorgänge. Man beobachtet bei Stromunterbrechung einen stetigen Übergang in den stromlosen Zustand, während dessen reines Temperaturleuchten vorliegen muß. Das zeigt, daß das Leuchten bei Stromdurchgang sich nicht wesentlich vom Temperaturleuchten unterscheidet. Die Stroboskoptrommel gab den Spalt für weniger als $7 \cdot 10^{-4}$ sec frei. Da die Beleuchtung des Spaltes nur während der Hälfte dieser Zeit mit voller Intensität erfolgt, sollte es möglich sein, Erscheinungen von $3 \cdot 10^{-4}$ sec Zeitabstand noch zu trennen. In dieser Zeit sinkt die Intensität der Strahlung durch Abkühlung der Gasmasse noch nicht auf die Hälfte und schon ihre sprunghafte Verminderung um ein Viertel hätte der Beobachtung nicht entgehen können.

Dies entspricht der Erwartung, da bei Atmosphärendruck wegen der häufigen Überführung der Anregungsenergie in thermische durch Stöße zweiter Art[2]) wohl kaum ein erheblicher Unterschied zwischen Strahlungs- und Gastemperatur bestehen kann.

Auch die Ionisation sollte, wie schon Compton[3]) im Anschluß an Saha vermutete, thermisch sein.

Daß ein einfacher Quecksilberunterbrecher wirklich eine Unterbrechung des Stromes in Abständen bewirkt, die um nicht mehr als $3 \cdot 10^{-4}$ sec voneinander abweichen, erscheint überraschend. Es ist jedoch zunächst durch das verschiedene Aussehen der Spektren zur Zeit 0 und $3 \cdot 10^{-4}$ sec gesichert, das bei unmittelbarer Beobachtung wie in der Photographie hervortritt. Ferner ist ein gelegentliches Aufflackern im Nachleuchten zu beobachten, das offenbar von unregelmäßigen Lichtbogenbildungen beim Abreißen des Quecksilberstrahles herrührt, die verspätete Unterbrechungen herbeiführen. Daraus, daß es nur über 6^0 erkennbar ist und nur über 3^0 entsprechend $3 \cdot 10^{-4}$ sec mit größerer Intensität auftritt, darf man ebenfalls schließen, daß der Abreißvorgang des Stromes bei unmittelbarer Beobachtung nicht über mehr als $3 \cdot 10^{-4}$ sec sich bemerkbar macht[4]).

---

[1]) V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1931, S. 165, 258.

[2]) Siehe z. B. Franck-Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 219—232. Berlin 1926.

[3]) K. T. Compton, Phys. Rev. **21**, 287, 1923; M. N. Saha, l. c.

[4]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn H. Witte, der inzwischen die Untersuchung weitergeführt hat, bestätigen Messungen des Spannungsverlaufs an den Elektroden im wesentlichen diese Annahmen.

Stroboskopische Untersuchungen an Lichtbogen sind schon oft durchgeführt. Daß die hier beschriebenen Ionenbewegungen dabei nicht beobachtet wurden, hat außer anderer Zielsetzung dieser Arbeiten vor allem zwei Gründe. Einmal wurden als Elektroden meist Kohlen verwandt, die mit Metallsalzen wie $LiCO_3$ oder Alkalichloriden stark imprägniert waren. Die so bewirkte Verdampfung großer Mengen von Na, K, Li oder Ca macht die Linienverstärkung unerkennbar, wie sich leicht nachprüfen läßt. Teils wird sie verdeckt, vor allem aber steigt die Leitfähigkeit durch die starke Elektronenabgabe seitens der leicht ionisierbaren Elemente, und das elektrische Feld, das die Ionen beschleunigt, wird vermindert. Ferner wurde bei all diesen Untersuchungen, außer bei der Arbeit von Ramsauer und Wolff[1]), der Bogen mit Wechselstrom von meist 50 Perioden betrieben[2]), nicht mit unterbrochenem Gleichstrom. Da der Wechselstrombogen niemals ohne Spannung ist, kann man die Erscheinungen bei stromführender und stromloser Phase nicht trennen, also weder den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Anregungsvorgänge untersuchen, noch die Bewegung der Ionen im Felde von den Diffusionsvorgängen unterscheiden.

Daß in die Gassäule des Bogens eingeführte Substanzen in der Feldrichtung wandern können, hat Lenard[3]) gezeigt, indem er einen mit $LiCO_3$ getränkten Kohlestab zwischen die Elektroden brachte. Ähnliche Wanderungserscheinungen fanden Riecke und Stark[4]) in einem Glimmstrom bei Atmosphärendruck. Schon früher wies Foley[5]) nach, daß aus der Anode verdampftes Ca sich auf der Kathode wiederfindet. Salb[6]) hat zur Demonstration der von Lenard beschriebenen Erscheinung einen Lichtbogen zwischen einer Li-imprägnierten Kohle und einem Cu-Stab benutzt, der durch einen Luftwirbel stabilisiert wurde. Er gibt an, daß der Bogen sich mit dem Anodenmaterial füllte, also rot leuchtete, wenn Li, grün, wenn Cu Anode war. Doch gestattet seine Anordnung nicht, Feldeinfluß und Strömung in dem Gaswirbel zu trennen. Mit einem offenen Bogen konnte der Befund von Salb nur für Li als Anode bestätigt werden. Cu als Anode gegen Kohle geschaltet, lieferte ein deutlich grünes Leuchten nur bis 1,5 cm von der Anode, von dort bis zur Kathode herrschte das blaue Leuchten der CN-Banden. Da Cu infolge seines geringen Ioni-

[1]) C. Ramsauer u. W. Wolff, l. c.
[2]) Literatur bei H. Konen, Handb. d. Phys. von Geiger und Scheel, Bd. XIX, S. 278.
[3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9**, 642, 1902; **17**, 224, 1904.
[4]) E. Riecke u. J. Stark, Phys. ZS. **5**, 537, 1904.
[5]) A. L. Foley, Phys. Rev. **5**, 129, 1897.
[6]) A. Salb, Phys. ZS. **24**, 374, 1923.

sierungsgrades im Bogen nur langsam wandert, geht ein erheblicher Teil der verdampften Substanz durch Diffusion nach der Seite verloren. Erst eine Aufnahme des Spektrums zeigte, und zwar nur an den Resonanzlinien 3247 und 3274 Å, daß merkliche Mengen Cu zur Kathode gelangen. Jedoch vermag Cu auch entgegen dem Felde unter dem Einfluß von Diffusion und Verdampfung noch 20 mm von der Kathode vorzudringen.

Zusammenfassung.

1. Durch spektrale Untersuchung eines Gleichstrombogens vor und nach seiner Unterbrechung läßt sich die thermische Lichtanregung von der Anregung durch im Felde des Bogens beschleunigte Elektronen trennen, die mit Abschalten der Spannung verschwinden muß. Nach vorsichtiger Schätzung ist die Anregung zu mehr als drei Vierteln thermischer Art.

2. Die Verstärkung der Atomspektren vor der Kathode des Kohlebogens in einer Schicht von 1 bis 2 mm Dicke ist durch Anreicherung der Elemente, nicht durch erhöhte Anregung bedingt. Die Dampfdichte eines Elementes vor der Kathode ist um so größer, je höher sein Ionisierungsgrad, je größer also seine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit im Felde des Bogens ist, der allein die Diffusion der neutralen Atome entgegenwirkt.

3. Unabhängig von der Dichtezunahme tritt eine weitere Verstärkung namentlich höherer Anregungsstufen auf, die auf einen Abstand von weniger als $^1/_{20}$ mm von der Kathode beschränkt ist.

Herrn Prof. Dr. J. Franck und Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und für zahlreiche Besprechungen.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, 16. April 1932.

Die Reflexion der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten.

Von **Alfred Seiffert** in Berlin-Spandau.

Mit 7 Abbildungen (Eingegangen am 28. April 1932.)

Die Arbeit behandelt die Schallreflexion in dünnen, anisotropen Platten. Infolge der verschiedenen Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen ergeben sich Abweichungen von den Gesetzen der geometrischen Optik, namentlich bei der Größe des Reflexionswinkels, der Lage der virtuellen Schallpunkte und der Existenz zugeordneter Schallpunkte. Zum Schluß wird gezeigt, wie sich die geometrischen Verhältnisse der Reflexion in anisotropen Platten durch einfache orthogonale Projektion aus denen in isotropen Platten ableiten lassen.

Das Grundgesetz über die *Ausbreitung* von Wellen im anisotropen Medium ist bereits 1678 von Huygens in seiner klassischen „Abhandlung über das Licht" angegeben worden. Aber mit der *Reflexion* solcher Wellen scheint sich weder Huygens selber näher beschäftigt zu haben, noch irgend jemand in der späteren Zeit. Es ist zwar bekannt, daß sich solche anisotropen Körper z. B. dem Schall gegenüber anders verhalten als isotrope, worin aber dieser Unterschied besteht, welche Änderungen die Gesetze der Wellenbewegung in den letzteren im Gegensatz zu den ersteren erleiden, ist noch völlig unbekannt. Man weiß nicht, wie der einzelne Wellenstrahl, ein zentrales oder paralleles Strahlenbündel von einer Wand reflektiert wird, welche Gesetze hier für die ebene, sphärische oder elliptische Spiegelung gelten, ob es auch hier eine Art von Brennpunkten gibt, u. a. m.

Wenn wir uns nun die Aufgabe stellen, die von Huygens bei isotropen Medien mit Vorteil angewendete und aus der geometrischen Optik wohlbekannte Methode auf anisotrope Medien zu übertragen, um vielleicht auf diese Weise Klarheit über den Verlauf von Schallwellen auf einem begrenzten Holzbrettchen zu gewinnen, so dürfen wir unsere Betrachtungen beschränken auf dünne Platten, deren dritte Dimension vernachlässigt werden darf. Dann ist die *Wellenform* nach Huygens eine Ellipse, deren Hauptachsen in die Richtung der schnellsten und langsamsten Wellenausbreitung fallen.

Um von vornherein eine ganz präzise Vorstellung von der Form und Größe der dabei vorkommenden Geschwindigkeiten zu geben, habe ich in Fig. 1 die in einer hunderttausendstel Sekunde entstehenden Wellenellipsen für drei beim Geigenbau verwendete Brettchenarten nach den Angaben über die Schallgeschwindigkeit in Hölzern im Landolt-Börnstein zusammen-

gestellt. Zu den späteren Abbildungen werde ich stets eine kleinere Einheitsellipse mit den Halbachsen 1 und 2 cm benutzen, deren großer Durchmesser prinzipiell, wie auch die Längsfasern der Holzplatten, eine vertikale Lage haben soll.

Wenn man diese Ellipse nach dem Huygensschen Prinzip zur Veranschaulichung der Ausbreitung und Reflexion verwenden will, so ist man

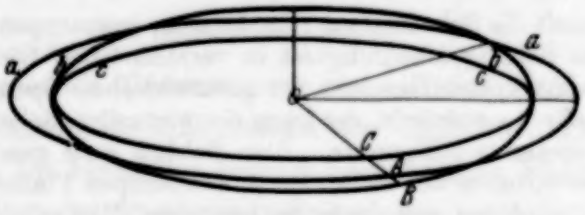


Fig. 1. Einheitsellipsen für $^1/_{100000}$ Sek.
a) Tanne radial 4,5 zu 1,3 cm. b) Ahorn radial 3,9 zu 1,5 cm. c) Ahorn tangential 3,9 zu 1,0 cm.

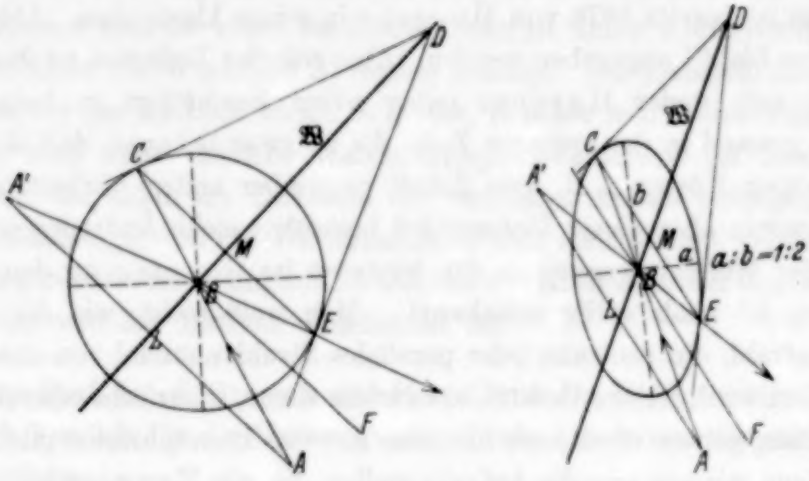


Fig. 2. Konstruktion des reflektierten Strahls.

zunächst zu der Annahme gezwungen, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nicht bloß zwei, sondern unendlich viele Werte besitzt: jeder vom Mittelpunkt aus gezogene Radius der Einheitsellipse ist die auf eine hunderttausendstel Sekunde bezogene Geschwindigkeit der Wellenausbreitung in seiner Richtung, und seine Wellenfront steht nicht mehr auf ihm senkrecht, sondern ist durch die in seinem Endpunkt an die Ellipse gelegte Tangente dargestellt, d. h. *Strahlenrichtung und Frontrichtung sind zueinander konjugiert.*

Gestaltet man die Huygenssche Konstruktion des an einer *geradlinigen Wand* reflektierten Wellenstrahls mit Hilfe der für ein isotropes Medium geltenden kreisförmigen Wellenlinie sinngemäß um für ein anisotropes Medium mit seiner elliptischen Wellenlinie (Fig. 2), so ergibt

der einfallende Strahl AB stets einen ganz bestimmten reflektierten Strahl BE, und die Wellenfront DC des ersteren geht über in die Front DE des letzteren. Aber es zeigen sich dabei folgende Unterschiede:

1. An die Stelle des auf der Wand senkrechten Einfallslotes tritt jetzt der zur Wandrichtung konjugierte Strahl BF.

2. Der Reflexionswinkel FBE ist im allgemeinen vom Einfallswinkel FBA verschieden; sie sind nur dann einander gleich, wenn die Richtung der Wand horizontal oder vertikal ist, d. h. mit einer der Hauptrichtungen zusammenfällt.

3. Der zur Wand konjugierte Strahl FB wird in sich selbst reflektiert (ich will ihn daher als den *Hauptstrahl in* B bezeichnen).

Besteht die Wand aus einer krummen Linie, so ist in jedem Einfallspunkt natürlich die Kurventangente als Wandrichtung zu nehmen. An die Stelle der normal zur Kurve stehenden Einfallslote treten dann die zur Tangente konjugierten Strahlen, d. h. die zugehörigen Durchmesser der Einheitsellipse, die nur in den äußersten Kurvenpunkten oben und unten, rechts und links mit den Einfallsloten zusammenfallen, dazwischen aber erheblich von ihnen abweichen (Fig. 3).

Verbindet man in Fig. 2 noch C mit E und zieht von A aus die Parallele zu CE, welche BE in A' schneidet, so ist nicht nur $CM = ME$, sondern auch $A'L = LA$, d. h.

4. Der Strahl AB wird so reflektiert, als ob er von dem virtuellen Ausgangspunkt A' herkäme, der auf dem zur Wand konjugierten Strahl AL liegt und durch dessen Verlängerung um sich selbst erhalten wird.

Daraus ergibt sich eine einfache geometrische Konstruktion eines auf eine beliebige Kurve auftreffenden Wellenstrahls mit Hilfe dieses *virtuellen Bildpunktes* A' eines beliebigen Punktes A des Wellenstrahls.

Aus diesen Grundgesetzen für *einen* Strahl erhält man leicht auch weitere Gesetze für die Reflexion eines zentralen oder parallelen *Strahlenbündels*.

5. Ein von einem Punkt A ausgehendes Strahlenbündel wird an einer geradlinigen Wand derart reflektiert, als ob es von dessen virtuellem Bildpunkt A' auf dem von A ausgehenden Hauptstrahl herkäme.

6. Ein paralleles Strahlenbündel bleibt auch nach einer solchen Reflexion parallel und die Änderung seiner Front wird schon durch einen seiner Strahlen völlig bestimmt (sie ist wieder die dazu konjugierte Richtung).

Von krummlinigen Wänden ist zunächst die kreisförmige am wichtigsten. Konstruiert man hier die reflektierten Strahlen in ähnlicher Weise, wie es Schellbach in seinen „optischen Tafeln" getan hat, so erhält man

bei parallelen Einfallsstrahlen auch eine gewisse Katakaustik, wie bei isotropen Medien, aber ihre Lage und Form ändert sich mit der Richtung dieses Strahlenbündels.

Bei horizontal einfallenden Strahlen ist die Katakaustik zum Hauptstrahl OA (Fig. 4) symmetrisch, aber ihre Spitze ist hier etwa nur halb so weit vom Kreismittelpunkt entfernt wie beim isotropen Medium. Bei vertikalen Einfallsstrahlen wäre auch ihre Symmetrie zum Hauptstrahl OB vorhanden, aber die Spitze läge noch tief unterhalb von O.

Auch die Reflexion eines zentralen Bündels (in Fig. 5 ist wiederum nur ein Spezialfall, nämlich die Lage von A auf dem horizontalen Durchmesser, zur Darstellung gebracht) führt bei den dem Hauptstrahl sehr

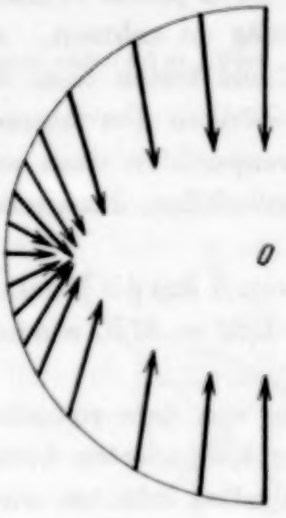


Fig. 3.
Hauptstrahlen.

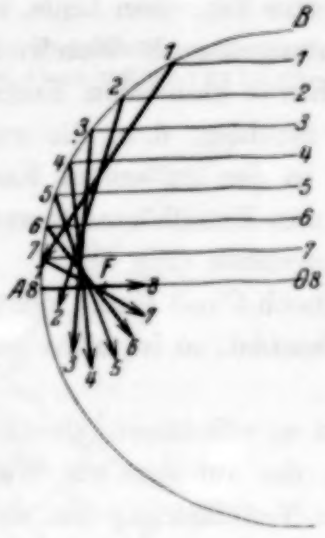


Fig. 4.
Reflexion paralleler Strahlen.

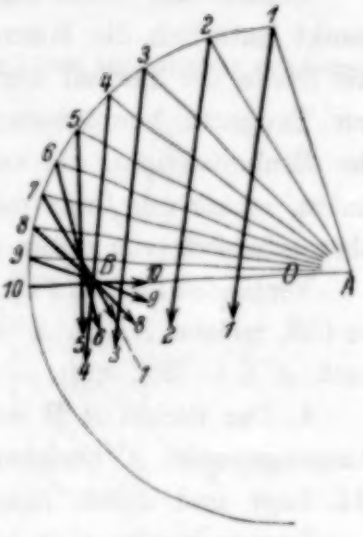


Fig. 5.
Reflexion zentraler Strahlen.

naheliegenden Strahlen zu einer kleinen Katakaustik der gleichen Beschaffenheit, aber, im Gegensatz zu isotropen Medien, selbst dann, wenn A nach O heranrückt oder gar noch darüber hinaus eine gewisse Strecke nach links fortschreitet. Ein näheres Eingehen auf die Formen dieser Katakaustik bei schief auftreffenden Parallelstrahlen oder beliebiger Lage des Strahlungspunktes würde hier zu weit führen. Aber eine sehr bemerkenswerte Feststellung kann man auch schon an solchen Zeichnungen machen: Nennt man die Abstände der Punkte A und B von der Wand (in Fig. 3c) kurz a bzw. b und den des Punktes F (in Fig. 3b) f, so kommt man zu der Feststellung:

7. Das Spiegelungsgesetz $\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$ isotroper Medien bleibt bei sehr schmalen zentralen Strahlenbündeln auch für anisotrope Medien gültig.

Es liegt daher nahe, auch hier die Huygenssche Frage aufzuwerfen, ob es nicht eine Kurve gibt, in der alle von einem gewissen Punkt A ausgehenden Strahlen nach einmaliger Reflexion an der Wandung wiederum in einem einzigen Punkt B vereinigt werden. Und abermals führt die Forderung des *gleichzeitigen* Ankommens der Wellenstrahlen in diesem als möglich angenommenen Vereinigungspunkt schnell zum Ziel. Wir wollen uns auch hier zunächst wieder auf die Hauptlagen beschränken: die horizontale und die vertikale Lage von AB. Sie sind in Fig. 6 und 7 dargestellt. Sei C ein Schnittpunkt der gesuchten Kurve mit der durch A und B gelegten Hauptachse, P ein beliebiger Punkt der Kurve, so muß beide Male $\frac{r_1}{c_1} + \frac{r_2}{c_2}$ für alle Punkte P konstant bleiben, wo c_1 und c_2 die von der Einheitsellipse auf r_1 bzw. r_2 abgeschnittenen Stücke sind, also die auf eine hunderttausendstel Sekunde bezogenen Schallgeschwindigkeiten in diesen Richtungen darstellen. Aus den Zeichnungen ergibt sich sofort der Wert der Konstanten, nämlich $2\frac{d+f}{a_0}$ im ersteren, $2\frac{d+f}{b_0}$ im letzteren Falle. Nun wird in Fig. 4:

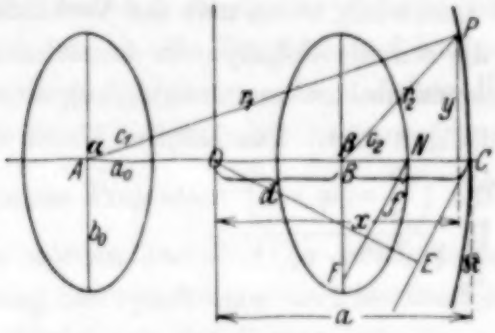


Fig. 6.
Erste Hauptlage.

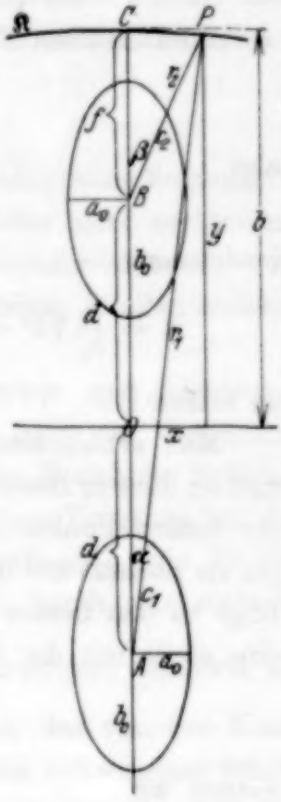


Fig. 7.
Zweite Hauptlage.

$$c_1 = \frac{a_0\, b_0\, r_1}{\sqrt{b_0^2\,(x+d)^2 + a_0^2\, y^2}},\quad c_2 = \frac{a_0\, b_0\, r_2}{\sqrt{b_0^2\,(x-d)^2 + a_0^2\, y_0^2}}, \tag{1}$$

in Fig. 5:

$$c_1 = \frac{a_0\, b_0\, r_1}{\sqrt{b_0^2\, x^2 + a_0^2\,(y+d)^2}},\quad c_2 = \frac{a_0\, b_0\, r_2}{\sqrt{b_0^2\, x^2 + a_0^2\,(y-d)^2}}. \tag{1'}$$

Die gesuchten Kurven haben also die Gleichungen:

$$\sqrt{b_0^2\,(x+d)^2+a_0^2\,y^2}+\sqrt{b_0^2\,(x-d)^2+a_0^2\,y^2}=2\,b_0\,(d+f) \qquad (2)$$

und

$$\sqrt{b_0^2\,x^2+a_0^2\,(y+d)^2}+\sqrt{b_0^2\,x^2+a_0^2\,(y-d)^2}=2\,a_0\,(d+f). \qquad (2')$$

Diese Gleichungen nehmen leicht die gemeinsame Form an:

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1,$$

worin im ersteren Falle

$$\left.\begin{aligned} a&=d+f,\quad b=\frac{b_0}{a_0}\sqrt{a^2-d^2},\\ \text{also}\qquad e^2&=\frac{1}{a_0^2}\,(b_0^2\,d^2-e_0^2\,a^2),\end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

im letzteren

$$a=\frac{a_0}{b_0}\sqrt{b^2-d^2},\quad b=a+f,\quad e^2=-\frac{1}{b_0^2}\,(a_0^2\,d^2+e_0^2\,b^2) \qquad (3')$$

zu setzen ist.

Man erhält also in beiden Fällen *Ellipsen* mit dem Mittelpunkt O, und zu diesem Resultat gelangt man auch, wenn man der Verbindungslinie der beiden Punkte A und B, die wir als *Schallpunkte* bezeichnen wollen (da sie niemals mit den Ellipsen*brennpunkten* zusammenfallen), eine schräge Lage zu den beiden Hauptrichtungen gibt. Die Ellipse (3') ist sicherlich eine steile mit der Exzentrizität

$$e'=\frac{1}{b_0}\sqrt{a_0^2\,d^2+e_0^2\,b^2}.$$

Setzen wir

$$\frac{e_0}{b_0}=\varepsilon_0,\quad \frac{e}{a}=\varepsilon\ \text{[bei (3)]},\quad \frac{e'}{b}=\varepsilon'\ \text{[bei (3')]}$$

und

$$\frac{d}{a}=\delta\ \text{[bei (3)]},\quad \frac{d}{b}=\delta'\ \text{[bei (3')]},$$

so ergeben sich für die Lage der Ellipsen und der Schallpunkte in ihnen folgende Gesetze:

8. Zu zwei beliebigen Punkten A und B einer anisotropen Platte lassen sich stets unendlich viele Ellipsen (bei verschiedenem f) auffinden, für die A und B Schallpunkte (aber nicht Brennpunkte) sind.

9. Bei horizontaler Schallpunktachse liegen die Brennpunkte der Ellipsen stets weiter von der Wand entfernt als die Schallpunkte. Die Ellipse ist eine flache, so lange $\delta > \varepsilon_0$, ist ein Kreis bei $\delta = \varepsilon_0$ und nimmt

eine steile Lage an (jedoch von breiterer Form als die Wellenellipse), wenn $\delta < \varepsilon_0$. Bei $\delta = 0$ stellt sie selber eine Wellenellipse dar.

10. Liegen die Schallpunkte auf einer vertikalen Geraden, so gehören dazu nur steile Ellipsen von schmalerer Form als die Wellenellipsen. Ihre Brennpunkte sind weiter vom Mittelpunkt entfernt als die Schallpunkte ($\delta' < \varepsilon_0$).

11. Bei schräger Lage der Schallpunktachse zu den Hauptrichtungen der Schallausbreitung liegt auch die zugehörige Ellipsenart schräg, aber derart, daß keiner der Hauptdurchmesser mit der Schallpunktachse zusammenfällt.

Umkehrung.

12. Jede auf einer anisotropen Platte hergestellte elliptische Begrenzung besitzt zwei Schallpunkte, die mit ihren Brennpunkten nicht zusammenfallen. Ihre Verbindungslinie liegt auf einem der Hauptdurchmesser, wenn diese in die Hauptrichtungen der Schallausbreitung fallen, in allen anderen Fällen auf einer besonderen, schrägen Schallachse.

Bei diesem durchaus ähnlichen Verhalten isotroper und anisotroper Medien gegenüber den auf ihnen erzeugten Wellen liegt die Vermutung nahe, daß zwischen ihnen eine einfache mathematische Beziehung bestehen könne, durch die alle Vorgänge auf letzteren in analoge Vorgänge auf den ersteren zurückgeführt werden. Schon Fig. 2 läßt erkennen, wie die Reflexion eines Wellenstrahls im anisotropen Medium durch eine einfache orthogonale Projektion $\left(\cos\varphi = \frac{a_0}{b_0}\right)$ aus der im isotropen Medium abgeleitet werden kann. (Das ist dasselbe Verfahren, das von der Kreisbewegung zur synchronen und isochronen elliptischen Schwingung führt.) Somit dürfen wir das Gesetz aufstellen:

13. Jede anisotrope Platte läßt sich hinsichtlich ihres Verhaltens zur Schallausbreitung ersetzt denken durch eine isotrope, bei der die Abszissen aller korrespondierenden Punkte $\frac{b_0}{a_0}$ mal so groß sind wie bei der ersteren[1]).

So gehen in der Tat die Einfallslote über in die zur Wand konjugierten Richtungen, die orthogonal symmetrischen Spiegelbilder der Wellenzentra werden ohne Veränderung der Streckengleichheit auf den zur Wand konjugierten Strahl verlegt, aus der Brennweite $\frac{r}{2}$ des Kreisspiegels wird $f = \frac{a_0}{b_0} \cdot \frac{r}{2}$ und auch das Hohlspiegelgesetz bleibt für ein schmales Strahlenbündel

[1]) Ob dieser Zusammenhang bereits bekannt ist, habe ich bisher nicht ermitteln können.

unverändert. Da die Projektion eines Kreises dann genau in eine Wellenellipse übergeht, so ist auch die Lage der Schallpunkte (als Projektionen der Brennpunkte der isotropen Ellipse) genau die oben bezeichnete, und damit ergibt sich auch eine einfachere Methode, um die Schallpunkte einer beliebigen schiefliegenden Ellipse festzulegen.

Alle diese merkwürdigen Gesetze bedürfen nun freilich erst noch einer experimentellen Bestätigung. Dafür kämen wohl hauptsächlich zwei Methoden in Betracht: erstens eine rein mechanische nach Art der Chladnischen Versuche, und zweitens eine mechanisch-akustische, wo die Höhe, Reinheit und Stärke der beim Anklopfen oder Aufsetzen passender Stimmgabeln entstehenden Töne geprüft oder gar gemessen würde.

Es war mir bisher nicht möglich, an eine solche planmäßige Prüfung heranzugehen, die ja sicherlich auch nicht gerade einfach sein wird, wenn wir auch in den Resonanzböden der Klaviere und der übrigen Saiteninstrumente vielleicht ein geeignetes Material dafür besitzen. Es erscheint auch noch als zweifelhaft, ob diese Gesetze so ohne weiteres auf die kleinen Brettchen z. B. einer Violine, anwendbar sein werden. Aber die eigentümlichen Eigentöne der Violinbrettchen, deren Feststellung Fuhr[1]) mit Hilfe kleiner, durch Bestreichen mit nassen Fingerspitzen in longitudinale Schwingungen versetzter Glasröhrchen gelungen ist und deren Erregungsstellen zum Teil ganz dicht an die seitlichen Backenränder herangehen, scheint mir die Möglichkeit zuzulassen, daß es sich auch hierbei schon um die Lage von Schallpunkten kreisförmig oder elliptisch begrenzter Platten oder Plattenstreifen handelt.

Wenn sich diese Vermutung bestätigen sollte, so offenbaren diese Gesetze nicht nur den physikalischen Grund für die Notwendigkeit anisotroper Platten beim Geigenbau, sondern sie sind auch durchaus geeignet, um für die Gestaltung der Umrisse solcher Resonanzplatten physikalische Gründe aufzufinden.

---

[1]) Fuhr, Die akustischen Rätsel der Geige. Leipzig, Merseburger, 1926.

Über die Durchlässigkeit der rein Coulombschen Sperrgebiete für α-Teilchen.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. April 1932.)

Es wird die Durchlässigkeit der um die Kerne gelagerten Sperrgebiete für positive Teilchen (α-Teilchen) im rein Coulombschen Feld untersucht und die mathematisch strenge Lösung des Problems angegeben. Die schwache Seite der approximativen Behandlung, das Vereinigen der Lösungen an ihrer Unendlichkeitsstelle und die damit verbundene Verletzung der zugrunde liegenden Approximationsbedingungen (welche auch in der Gamowschen Ableitung des Geiger-Nuttallschen Gesetzes vorkommt) wird dadurch vermieden. Der von dem Verhalten des α-Teilchens innerhalb des Kernes unabhängige, vom rein Coulombschen Sperrgebiet herrührende Teil der Gamowschen Formel, der übrigens schon das Wesentliche des Geiger-Nuttallschen Gesetzes enthält, ergibt sich dabei nach der „Paßmethode" von Debye als Näherungsformel für breite Sperrgebiete.

1. Bekanntlich liegen um die positiven Kerne sogenannte Sperrgebiete für Korpuskeln, in welchen ihre kinetische Energie, klassisch-korpuskular gesprochen, negativ werden würde. Für die umlaufenden Elektronen liegt dies Sperrgebiet auf Grund der Schrödingergleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\psi = 0$$

(mit $E < 0$) *außerhalb* einer gewissen Kugel um den Kern (deren Radius im n-ten Eigenzustand des H-Atoms gleich dem doppelten Radius des n-ten Bohrschen Kreises ist). Für die durch den Kern emittierten positiven α-Teilchen liegt dagegen das Sperrgebiet, wegen

$$\Delta\psi + \frac{2m}{h^2}\left(E - \frac{2(Z-2)e^2}{r}\right)\psi = 0 \tag{1}$$

(mit $E > 0$; h = Plancksche Konstante dividiert durch 2π), *innerhalb* einer Kugel um den Kern, und zwar vom Radius

$$r^* = \frac{2(Z-2)e^2}{E}; \tag{2}$$

diese Größe (der sogenannte „klassische Kernradius") bestimmt die *Breite des Sperrgebiets*. Das Sperrgebiet für Elektronen ist durch die Schrödingersche Lösung des H-Problems genau bekannt. Das Sperrgebiet für die emittierten α-Teilchen spielt in den Untersuchungen von Gamow über die

Zerfallskonstanten eine wichtige Rolle, wird aber nach einem nicht ganz befriedigenden Approximationsverfahren behandelt. Im folgenden wird das letztgenannte Sperrgebiet streng untersucht.

2. Mit den Bezeichnungen

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{h}, \quad \varrho = kr, \quad \varepsilon = \frac{2(Z-2)e^2}{E} \cdot k = \frac{4(Z-2)e^2}{hv} \tag{3}$$

(v = Geschwindigkeit in großer Entfernung r) schreiben wir die Schrödingersche Gleichung (1) für rein radiale Lösungen:

$$\frac{d^2\psi}{d\varrho^2} + \frac{2}{\varrho}\frac{d\psi}{d\varrho} + \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varrho}\right)\psi = 0 \quad \left(\text{Zeitfaktor } e^{-i\frac{E}{h}t}\right). \tag{1}$$

Wir betrachten diejenige Lösung dieser Laplaceschen Differentialgleichung, welche durch das Schleifenintegral der komplexen t-Ebene um den Punkt $+i$ (mit positivem Umlauf) dargestellt ist:

$$\psi = \frac{k}{\sqrt{\pi\varepsilon}} \int_{(i)} e^{(\varrho t - \varepsilon \operatorname{arctg} t)}\, dt. \tag{I}$$

Es wird sich herausstellen, daß diese Lösung für breite Sperrgebiete (ε groß) und für die Werte von ϱ bedeutend größer als ε (also weit außerhalb des Sperrgebiets) *eine auslaufende Kugelwelle* darstellt; *an diese Lösung muß nun an der Grenze des Atoms* $r = r_1$ ($\varrho = \varrho_1$ siehe Fig. 1) *der innere Vorgang angeschlossen werden.* Da wir aber nur *den Einfluß des rein Coulombschen Feldes mit seinem für den Durchgang des α-Teilchens ausschlaggebenden Sperrgebiet* untersuchen, definieren wir *als Durchlässigkeit dieses Sperrgebiets das Verhältnis der Quadrate der Wellenamplituden* [= *der absoluten Beträge der komplexen Wellenfunktion* $r \cdot \psi$[1])] *für die Stellen:* $r_2\,(\varrho_2)$ *weit außerhalb und* $r_1\,(\varrho_1)$ *tief innerhalb des Sperrgebiets* (vgl. Fig. 1), also

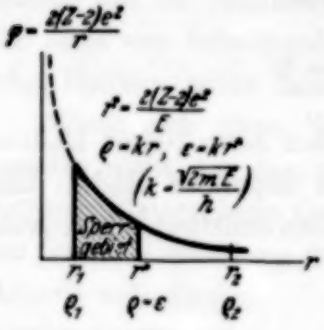


Fig. 1.

$$D = \frac{|r_2 \cdot \psi(r_2)|^2}{|r_1 \cdot \psi(r_1)|^2}. \tag{II}$$

[1]) ψ hat außerhalb des Sperrgebietes angenähert die Form einer Kugelwelle $\psi \sim A\frac{e^{ikr}}{r}$, als deren Amplitude $|A| = |r\psi|$ aufzufassen ist; im Sperrgebiet hat ψ ebenfalls den Faktor $1/r$, aber die Exponentialfunktion ist reell; hier soll somit unter Amplitude ebenfalls $r\psi$ verstanden werden.

3. Wir benutzen nun die „Paßmethode" von Debye, deren Anwendung durch nachfolgende Erörterungen als zweckmäßig nahegelegt wird.

Ist das Coulombsche Sperrgebiet breit, so ist nach (2) und (3) ε groß. Es sei zunächst $\varepsilon/\varrho_1 > 1$ [$\varrho_1 < \varepsilon$ und nach (3) r_1 innerhalb des Sperrgebiets]; wir halten ε/ϱ_1 fest. Setzt man

$$\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1} = b, \qquad \frac{\varepsilon}{\varrho_1} = 1 + b^2, \tag{4}$$

so hat die Funktion im Exponenten $f(t) = t - (b^2+1)\operatorname{arctg} t$ an den Stellen $t = \pm b$ eine verschwindende Ableitung; die Stelle $t = -b$ ist das Maximum des Realteiles. Da der Wert der Funktion an dieser Stelle und überhaupt längs der reellen Achse reell ist, so rührt nach der Paßmethode die asymptotische Darstellung (für große ε und ε/ϱ_1 fest) von dem doppelt durchlaufenen Stück der reellen Achse um $t = -b$ her; es gilt hier:

$$f(t) = f(-b) + \frac{1}{2} f''(-b)(t+b)^2$$
$$= -b + (b^2+1)\operatorname{arctg} b - \frac{b}{1+b^2}(t+b)^2,$$

und die asymptotische Darstellung lautet:

$$\psi \sim \frac{k}{\sqrt{\pi\varepsilon}}\, e^{-\varrho_1 b + \varrho_1 (b^2+1)\operatorname{arctg} b} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left\{\sqrt{\frac{\varrho_1 b}{1+b^2}}(t+b)\right\}^2} \cdot dt$$

oder

$$\psi \sim \frac{1}{r_1} \cdot \frac{1}{\sqrt[4]{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1}}\, e^{-\varrho_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1} + \varepsilon \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1}}.$$

Bedeutet U_1 die potentielle Energie an der Stelle $r = r_1$ ($\varrho = \varrho_1$) innerhalb des Sperrgebiets, so ist nach (3)

$$\psi \sim \frac{1}{r_1} \frac{\sqrt[4]{E}}{\sqrt[4]{U_1 - E}} \cdot e^{\varepsilon \left\{\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1} - \frac{\varrho_1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1}\right\}}; \tag{III}$$

ist noch ϱ_1 bedeutend kleiner als ε [nach (3) r_1 tief innerhalb des breiten Sperrgebiets], so gilt somit im Exponenten:

$$\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1} - \frac{\varrho_1}{\varepsilon} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1} - 1} \sim \frac{\pi}{2} - \sqrt{\frac{\varrho_1}{\varepsilon}} - \sqrt{\frac{\varrho_1}{\varepsilon}} = \frac{\pi}{2} - 2\sqrt{\frac{\varrho_1}{\varepsilon}},$$

also

$$\varepsilon\left\{\operatorname{arctg}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1}-1}-\frac{\varrho_1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varrho_1}-1}\right\}\sim\frac{\pi\varepsilon}{2}-2\sqrt{\varrho_1\varepsilon}$$

und nach (3)

$$\sim\frac{2\pi e^2(Z-2)}{hv}-4\frac{e\sqrt{m}}{h}\sqrt{(Z-2)r_1};$$

wir haben also:

$$r_1\psi(r_1)\sim\frac{\sqrt[4]{E}}{\sqrt[4]{U_1-E}}e^{\frac{2\pi e^2(Z-2)}{hv}-4\frac{e\sqrt{m}}{h}\sqrt{(Z-2)r_1}}. \tag{IIIa}$$

Ganz ähnlich[1]) gestaltet sich die Berechnung, wenn wir $\varepsilon/\varrho_2<1$ annehmen [$\varrho_2>\varepsilon$ und nach (3) r_2 außerhalb des Sperrgebiets], ε/ϱ_2 festhalten und ε als groß betrachten. Es ergibt sich:

$$\psi\sim\frac{1}{r_2}\frac{\sqrt[4]{E}}{\sqrt[4]{E-U_2}}e^{i\varrho_2\left\{\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\varrho_2}}+\frac{\varepsilon}{2\varrho_2}\lg\frac{1-\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\varrho_2}}}{1+\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\varrho_2}}}\right\}+i\frac{\pi}{4}}, \tag{IV}$$

wo U_2 die potentielle Energie an der Stelle $r=r_2\,(\varrho=\varrho_2)$ außerhalb des Sperrgebiets bedeutet; ist noch ϱ_2 bedeutend größer als ε [nach (3) r_2 weit außerhalb des breiten Sperrgebiets], so gilt hier

$$r_2\psi(r_2)\sim\frac{\sqrt[4]{E}}{\sqrt[4]{E-U_2}}e^{i\left(kr_2-\frac{\varepsilon}{2}\lg r_2+\frac{\varepsilon}{2}\lg\frac{\varepsilon}{2k}+\frac{\pi}{4}\right)}. \tag{IVa}$$

Aus (IIIa) und IVa) folgt sofort nach (II) für das Verhältnis der Quadrate der Wellenamplituden:

$$D=\frac{|r_2\psi(r_2)|^2}{|r_1\psi(r_1)|^2}=\boxed{\frac{\sqrt{U_1-E}}{\sqrt{E-U_2}}e^{-\frac{4\pi e^2(Z-2)}{hv}+8\frac{e\sqrt{m}}{h}\sqrt{(Z-2)r_1}}}. \tag{V}$$

Wir erhalten dadurch den vollständigen Exponentialfaktor der Formel von Gamow, der schon das Wesentliche des Geiger-Nuttallschen Gesetzes enthält, und zwar einschließlich des vom Kernradius abhängigen Summanden im Exponenten; dieser Summand rührt auch vom rein Coulombschen Sperrgebiet her, nur der vom Verhalten des α-Teilchens innerhalb des Kernes abhängige Faktor der Gamowschen Formel bedarf also besonderer

[1]) Vgl. z. B. H. Poincaré, Göttinger Vorträge, S. 28. Leipzig, B. G. Teubner, 1910.

Hypothesen (und ist auch bei Gamow rein hypothetisch). Statt des Faktors $\sqrt{U_1 - E}$ steht in der Formel von Gamow der auf die einfallende Welle bezügliche entsprechende Faktor, welcher hier, da nur das Coulombsche Feld betrachtet wird, nicht auftritt. Das Verhältnis der Amplitudenquadrate wird bei dieser Ableitung aus den Werten ein und derselben Lösung tief innerhalb des breiten Sperrgebiets und weit außerhalb desselben gebildet und nicht aus zwei verschiedenen approximativen Lösungen, die an einer Übergangsstelle zusammengefügt werden, wo die Approximation unendlich wird; das Abdämpfen der Materiewelle geht im Sperrgebiet allmählich vor sich, und die Lösung setzt sich selbsttätig über die kritische Stelle $\varrho = \varepsilon$ hinweg (selbstredend ohne dort unendlich zu werden).

Zürich, Februar 1932.

Bemerkung zur Arbeit Neufeldt über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente.

Von **H. Geiger** in Tübingen.

(Eingegangen am 28. April 1932.)

Ich sah mich veranlaßt, die oben genannte Untersuchung von Neufeldt[1]) im einzelnen zu wiederholen, und muß feststellen, daß die von ihm veröffentlichten Absorptionskurven 3, 4 und 5 nicht reproduziert werden konnten.

---

[1]) H. Neufeldt, ZS. f. Phys. **68**, 659, 1931; **71**, 412, 1931.

Die in Bor und Beryllium erregten γ-Strahlen.

Von **H. Becker** und **W. Bothe** in Gießen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1932.)

Die durch α-Strahlen in Beryllium erregte γ-Strahlung wird auf ihre Absorbierbarkeit untersucht; sichere Schlüsse auf die Energie der Strahlung können aus solchen Messungen nicht gezogen werden. Dagegen zeigen Messungen an den Elektronen, welche durch diese Strahlung ausgelöst werden (Koinzidenzmethode), daß ihre Energie rund $5 \cdot 10^6$ e-Volt beträgt; sie hängt nicht merklich von der α-Energie ab. Die Strahlung ist nicht merklich unsymmetrisch. Die Anregungswahrscheinlichkeit als Funktion der α-Energie zeigt ein merkwürdiges Minimum. Die in Bor erregte Strahlung hat eine Energie von rund $3 \cdot 10^6$ e-Volt. Die Anregungsfunktion der Strahlung fällt mit derjenigen der Protonengruppe II des Bors zusammen. Die Ergebnisse für Bor sind im Einklang mit der Deutung, welche früher der γ-Strahlung des Bors gegeben wurde. Beim Beryllium zeigen die Verhältnisse so viel Ähnlichkeit mit denen beim Bor, daß man auch beim Beryllium mit einer bisher unbekannten Korpuskularstrahlung rechnen muß; dies dürften die nach Versuchen von Curie-Joliot und Chadwick vermuteten „Neutronen" sein[1]).

Wie wir früher zeigen konnten, senden gewisse Leichtelemente eine Kern-γ-Strahlung aus, wenn man sie mit den α-Strahlen von Polonium beschießt[2]). Einige dieser Elemente (B, F, Mg, Al) sind als „zertrümmerbar" bekannt, d. h. sie emittieren unter denselben Bedingungen auch Protonen, bei anderen (Li, Be) ist keine der bekannten Arten von Korpuskularstrahlen nachgewiesen worden. Für den ersten Fall gaben wir eine Deutung, welche weitgehend analog ist dem Zusammenhang zwischen α- und γ-Strahlen bei den *radioaktiven* Elementen. In dem zweiten Falle mußte ein ganz neuer Kernprozeß vorliegen, über dessen Art zunächst nur Vermutungen angestellt werden konnten.

Hier soll über Versuche berichtet werden, welche die genaueren Eigenschaften und die Anregungsbedingungen dieser γ-Strahlung für je einen typischen Repräsentanten der beiden Fälle, nämlich Bor und Beryllium, zum Gegenstand haben. Durch die Ergebnisse wird die Entstehung dieser Strahlungen weitgehend geklärt.

I. Die γ-Strahlung von Beryllium.

1. Direkte Absorptionsmessungen. Über eine erste rohe Absorptionsmessung an der Be γ-Strahlung wurde schon in der früheren Arbeit berichtet

[1]) Die Hauptergebnisse dieser Untersuchung wurden bereits an anderer Stelle mitgeteilt (Die Naturwissensch. **20**, 349, 1932).

[2]) W. Bothe u. H. Becker, Die Naturwissenschaften **18**, 705, 1930; ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930.

(a. a. O.). Dabei war der Öffnungswinkel des γ-Bündels rund 90^0, die geometrischen Bedingungen waren also sehr unvollkommen. Als formaler Schwächungskoeffizient ergibt sich aus diesen Versuchen etwa $\mu_{Pb} = 0{,}33 \pm 0{,}03\ cm^{-1}$.

Als uns stärkere Po-Präparate zur Verfügung standen, konnten die Versuchsbedingungen verbessert werden. Zunächst wurde die in Fig. 1 dargestellte Anordnung benutzt, bei welcher die von der Strahlenquelle P ausgehenden γ-Strahlen vor und hinter dem Absorber A durch Blei- und Eisenblenden kanalisiert wurden[1]). Bei dem großen Abstand zwischen Strahlenquelle und Spitzenzähler Z (21 cm) war die γ-Intensität nur etwa ebenso groß wie der „Nulleffekt", welcher sich zusammensetzte aus der γ-Strahlung des Poloniums[2]), der Umgebungsstrahlung, Ultrastrahlung und der natürlichen Aktivität der Zählerwände. Die Messungen wurden für Absorber von 3 und 6 cm Eisen und Blei ausgeführt, wobei der 3 cm-Absorber so unterteilt war, daß er denselben Raum einnahm wie der 6 cm-Absorber (Fig. 1). Die Ergebnisse waren: $\mu_{Fe} = 0{,}17 \pm 0{,}02$, $\mu_{Pb} = 0{,}23 \pm 0{,}02\ cm^{-1}$. Die Schwächungskoeffizienten erscheinen also wesentlich kleiner als bei der ersten Messung, wie auch wegen des kleineren Öffnungswinkels zu erwarten war. Auffallend war jedoch an diesen Messungen, daß die absolute Intensität der Be γ-Strahlung wesentlich größer war, als nach den früheren Ausbeuteschätzungen zu erwarten (a. a. O.). Der Verdacht war begründet, daß Streustrahlung von den Kanalwänden die Messungen wesentlich beeinflußt hatte.

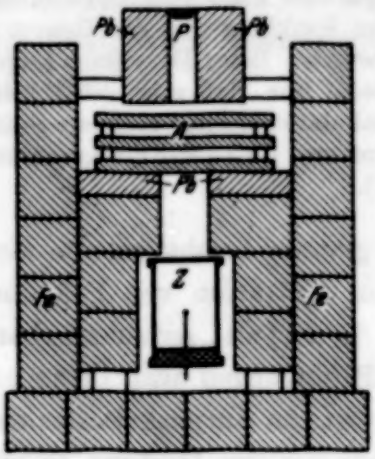


Fig. 1.

Hiernach erschien es überhaupt aussichtslos, bei einer so harten γ-Strahlung die sonst übliche Blendenanordnung anzuwenden, und wir gingen zu einem neuen Meßprinzip über[3]). Auf die Ausblendung wurde ganz verzichtet, im Gegenteil wurden alle unnötigen Massen aus der Anordnung entfernt, um unerwünschte Streustrahlung möglichst zu vermeiden. Das Strahlenbündel wurde allein durch die Abmessungen und die Ent-

[1]) Die Strahlenquelle bestand, wenn im folgenden nichts anderes bemerkt wird, immer aus einem beiderseitig mit Po beschlagenen Silberblech von 0,015 mm Stärke und rund 1 cm^2 Fläche, welches zwischen zwei an einer Klammer befestigten Plättchen der Versuchssubstanz dicht eingeklemmt werden konnte.

[2]) W. Bothe und H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 307, 1930.

[3]) Die Naturwissenschaften **19**, 753, 1931.

fernung von Strahlenquelle und Zähler definiert, der Absorber wurde nicht ausgedehnter gewählt, als unbedingt nötig war, um den Querschnitt des Strahlenbündels an der betreffenden Stelle zu bedecken. So entstand die in Fig. 2 dargestellte Anordnung: Die Strahlenquelle P war an einem sehr leichten Gestell aus dünnem Holz und Drahtgaze befestigt. Der Absorber A, welcher die Form eines Kegelstumpfes von 7 cm Höhe hatte, wurde an einem dünnen Draht D frei aufgehängt. Der Eisenpanzer, welcher früher den Zähler Z umgeben hatte, wurde entfernt, wodurch natürlich der Nulleffekt sich nicht unbeträchtlich erhöhte. Die Stirnwand des Zählers wurde auf 6 mm Zink verstärkt, um ganz sicher zu sein, daß die „Sättigungsdicke" für die Sekundärelektronen erreicht war. Die γ-Intensität ergab sich jetzt nur noch zu 17% des Nulleffektes. Daher mußten die Messungen sehr lange ausgedehnt werden, um die statistischen Fehler einigermaßen klein zu halten (für die Eisenmessung waren insgesamt 45 Zählstunden nötig). Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 1. Die Messung mit der ungefilterten γ-Strahlung des Radiums hatte nur den Zweck einer Kontrolle des Meßprinzips; das Ergebnis für Ra γ ist in völliger Übereinstimmung mit den sehr sauberen Absorptionsmessungen von Kohlrausch[1]).

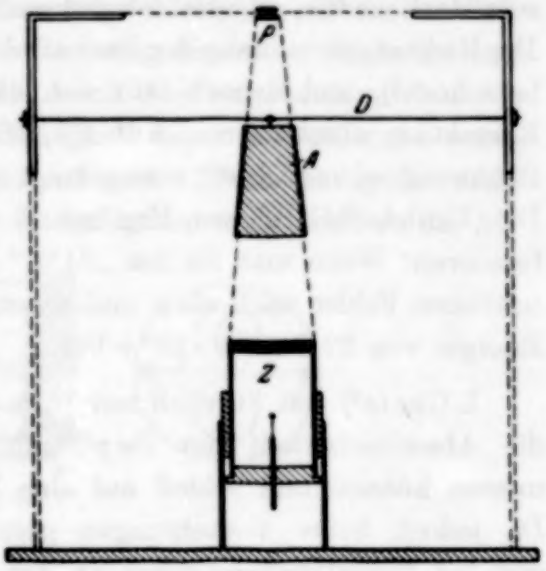


Fig. 2.

Wie man sieht, sind die Ergebnisse immer noch mit einer beträchtlichen statistischen Unsicherheit behaftet, jedenfalls erscheint die Be γ-Strahlung

Tabelle 1.

Strahlung	Absorber	Durchgelassen %	μ cm^{-1}
Be γ	7 cm Pb	37 ± 12	$0{,}14 \pm 0{,}05$
Be γ	7 „ Fe	61 ± 10	$0{,}07 \pm 0{,}02$
Ra γ	7 „ Fe	5 ± 1	—

aber noch härter als nach der vorigen Messung. Will man hieraus die γ-Energie ableiten, so ist zunächst noch zu bedenken, daß bei einer so harten γ-Strahlung zumindest im Blei keine reine Elektronenstreuung

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber. **126**, 441, 683, 705, 887, 1917.

vorliegt, daß vielmehr durch Kernvorgänge, über die noch nichts Genaues bekannt ist, die Schwächung erhöht wird[1]). Daher kann nur der Absorptionswert für Eisen in Betracht gezogen werden. Der Wert $\mu_{Fe} = 0{,}07\ \mathrm{cm}^{-1}$ würde nach der Formel von Klein-Nishina ohne jede Korrektur auf eine Energie von $19 \cdot 10^6$ e-Volt führen. Hierbei ist aber noch nicht die Streustrahlung berücksichtigt, welche aus dem Absorber selbst noch in den Zähler gelangt und die Absorption zu klein erscheinen läßt. Wegen der kleinen Wellenlänge der Be γ-Strahlung ist diese Streustrahlung sehr stark nach vorn gerichtet und muß daher in Rechnung gezogen werden. Die Richtungsverteilung der Streustrahlung wurde von Klein und Nishina berechnet[2]), und danach läßt sich die in unserem Falle vorzunehmende Korrektion abschätzen. Auf die Wiedergabe der etwas umständlichen Rechnung sei verzichtet; man gelangt so zu einem Wert von $14 \cdot 10^6$ e-Volt. Die Unsicherheit dieses Ergebnisses läßt sich folgendermaßen charakterisieren: Wenn man an den „61 %" der Tabelle 1 den dort angegebenen mittleren Fehler nach oben und unten anbringt, so gelangt man zu einer Energie von 22 bzw. $9 \cdot 10^6$ e-Volt.

I. Curie[3]) hat kürzlich mit Hilfe eines extrem starken Po-Präparates die Absorbierbarkeit der Be γ-Strahlung nach der Ionisationsmethode messen können und schloß auf eine Energie von 15 bis $20 \cdot 10^6$ e-Volt. Da jedoch keine Vorkehrungen gegen Streustrahlung getroffen waren und bei Ionisationsmessungen an der Be-Strahlung wahrscheinlich noch andere Effekte mitwirken (vgl. Ziffer 10), kann auf die Übereinstimmung wohl kein Gewicht gelegt werden.

2. *Absorption der von* Be γ *ausgelösten Elektronen*). In Anbetracht der sehr großen Schwierigkeiten, welche nach Ziffer 1 einer zuverlässigen Absorptionsmessung an der Be γ-Strahlung entgegenstehen, wurde ein zweiter, mehr indirekter Weg der Energiebestimmung eingeschlagen: es wurde die Absorptionskurve der von der γ-Strahlung ausgelösten Elektronen (Rückstoßelektronen) aufgenommen. Der Vorteil liegt darin, daß für Elektronen die Absorbierbarkeit viel stärker von der Energie abhängt als für harte γ-Strahlen.

Die Messungen wurden nach der Koinzidenzmethode ausgeführt. Die Anordnung (Fig. 3) ist im wesentlichen die schon früher benutzte[4]). Zwei

[1]) Z. B.: L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931.
[2]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.
[3]) I. Curie, C. R. **193**, 1412, 1931.
[4]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **56**, 761, 1929.

Zählrohre Z_1, Z_2 von 2,5 cm Durchmesser und 5 cm Länge sind parallel zueinander in einem luftdichten Zinkzylinder von 2 mm Wandstärke untergebracht. Die Wandungen der Zählrohre bestehen in den äußeren Hälften aus 1 mm Zink oder Messing, in den einander zugekehrten Hälften aus 0,02 mm Kupfer. Zwischen die Zählrohre können durch Neigen der Vorrichtung Aluminiumabsorber A bis zu einer Dicke von 1,2 cm gebracht werden. Die ganze Vorrichtung wurde mit Be γ bestrahlt, und zwar in der Richtung senkrecht zur Ebene des Absorbers und aus einer Entfernung von etwa 10 cm von diesem. Dadurch wurden in den Metallwänden Elektronen ausgelöst, welche bei geeigneter Richtung die *beiden* Zählrohre zum Ansprechen brachten, soweit sie nicht durch den zwischenliegenden Absorber zurückgehalten wurden. Die Häufigkeit dieser Koinzidenzen wurde in Abhängigkeit von der Absorberdicke bestimmt. Nach Abzug der nicht von der Be γ-Strahlung herrührenden Koinzidenzen ergab sich so die Ab-

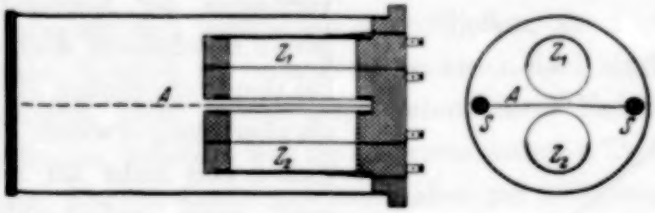


Fig. 3.

sorptionskurve der ausgelösten β-Strahlen. Die Zählung der Koinzidenzen geschah nach der von einem von uns angegebenen automatischen Methode[1]).

Zu korrigieren war erstens für die γ-Strahlung des Poloniums, welche ebenfalls Koinzidenzen erzeugt, zweitens für die zufälligen Koinzidenzen. Die „Po-Koinzidenzen" haben ihre eigene Absorptionskurve. Die zufälligen Koinzidenzen sind proportional dem Produkt der Häufigkeiten der beiderseitigen Einzelausschläge; sie haben also verschiedene Häufigkeit mit und ohne Be-Strahlung. Um die zufälligen Koinzidenzen zu berechnen, müßte das zeitliche Auflösungsvermögen der Anordnung genügend genau bekannt sein. Diese etwas verwickelten Verhältnisse wurden in der folgenden einfachen Weise umgangen. Das Po-Präparat blieb immer an seiner Stelle. Zunächst wurde es mit den Be-Plättchen bedeckt und sowohl die Einzelausschläge (Fadenelektrometer) als auch die Koinzidenzen über eine gewisse Zeit gezählt. Dann wurde das Beryllium entfernt, worauf die Ausschläge und Koinzidenzen beträchtlich an Häufigkeit abnahmen. Jetzt wurde ein sehr reines Ra D-Präparat von 0,24 Millicurie an eine solche

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929.

Stelle gebracht, daß unter dem Einfluß der γ-Strahlung des Ra D die Einzelausschläge in beiden Zählern wieder auf die frühere Häufigkeit kamen; die dann gezählten Koinzidenzen gaben ohne weiteres den Nulleffekt, welcher von der Be-Zählung abzuziehen war. Es muß nämlich bei der gleichen Häufigkeit der Ausschläge auch die Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen dieselbe sein, so daß diese bei der Korrektur herausfallen. Andererseits ist bekannt, daß die γ-Strahlung des Ra D homogen von der Energie 45700 e-Volt ist[1]); Elektronen von dieser geringen Energie werden aber in den 0,04 mm Kupfer der Zählerwände vollkommen absorbiert und können daher keine zusätzlichen Koinzidenzen erzeugen. Falls die Abgleichung der Einzelausschläge von Ra D γ gegen die von Be γ nicht ganz vollkommen sein sollte, kann man den kleinen Fehler immer noch aus dem angenähert bekannten Auflösungsvermögen der Anordnung genügend genau abschätzen, doch hat sich dies bei den vorliegenden Messungen stets als überflüssig erwiesen. Bei Absorberdicken von mehr als 2 mm Al kann man auch unbedenklich Radium statt des Ra D zum Kompensat benutzen, ohne zusätzliche Koinzidenzen befürchten zu müssen.

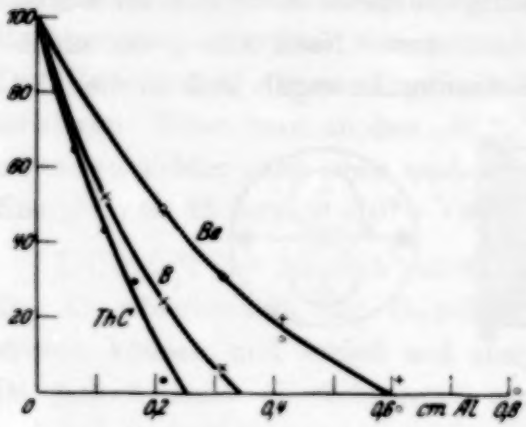


Fig. 4.

Als Beispiel sind in Tabelle 2 die Zahlen für einen Absorber von 2 mm Al aufgeführt. Natürlich wurden die Messungen stets alternierend ausgeführt; die einzelnen Zählperioden betrugen 5 bis 10 min, die gesamte Zählzeit für jede Absorberdicke 100 bis 200 min. Die so gewonnenen Zahlen mit ihren mittleren Fehlern sind in Tabelle 3, Spalte 2 aufgeführt; das Aluminiumäquivalent der $2 \times 0{,}02$ mm Cu der Zählerwände wurde der Absorberdicke zugezählt und die Koinzidenzhäufigkeit für Absorption Null

Tabelle 2. Be γ; *Absorber* 2 mm Al.

Strahlung Po γ + NZ +	Ausschläge pro min			Koinzidenzen pro min
	vorderer Zähler	hinterer Zähler	Produkt	
Be γ	144 ± 6	102 ± 5	14 688	$5{,}97 \pm 0{,}26$
Ra γ	142 ± 6	104 ± 5	14 768	$2{,}26 \pm 0{,}17$
			Auf Be γ entfallen:	$3{,}71 \pm 0{,}31$

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **9**, 145, 1922.

gleich 100 gesetzt. In Fig. 4 sind die entsprechenden Punkte mit ⊙ bezeichnet.

Tabelle 3.

Absorber cm Al	Be γ; R_a = 3,9 cm	Be γ; R_a = 2,6 cm	Th C'' γ	B γ
0	100	100	100	100
0,063	—	—	64,4 ± 7,8	—
0,113	—	—	43,0 ± 4,1	51,6 ± 7,3
0,163	—	—	29,6 ± 4,9	—
0,213	49,5 ± 4,1	48,0 ± 4,8	3,0 ± 3,0	24,3 ± 4,7
0,313	31,0 ± 4,9	31,4 ± 4,5	—	6,2 ± 3,5
0,413	14,3 ± 3,6	20,2 ± 3,3	—	—
0,613	— 4,3 ± 3,2	3,5 ± 3,8	—	—
0,813	0,7 ± 4,1	—	—	—

3. Energiebestimmung durch Vergleich mit Th C'' γ. Es wäre wohl sehr gewagt, allein aus dem Verlauf der Elektronenabsorptionskurve auf die Energie der erzeugenden γ-Strahlen zu schließen, denn obwohl man die γ-Strahlen wahrscheinlich als homogen annehmen darf, sind die Elektronen aus zwei Gründen stark inhomogen: erstens ihrer Entstehung nach als Rückstoßelektronen, zweitens weil sie aus verschiedenen Tiefen der Gehäusewand stammen. Darum wurde, gewissermaßen zur „Eichung" der Methode, die entsprechende Absorptionskurve mit einer γ-Strahlung von bekannter Energie aufgenommen, nämlich der stark gefilterten γ-Strahlung des ThC''. Hierzu wurde ein Platindraht mit wenig Thorniederschlag aktiviert und in einen Eisenkanal von 10 cm Wandstärke gebracht, dessen eines Ende mit 5 cm Blei verschlossen war; die hier austretende γ-Strahlung traf auf die Koinzidenzanordnung. Die gefundenen Absorptionswerte sind in Tabelle 3, Spalte 4 und in Fig. 4 als • aufgeführt.

Da die *maximale* Reichweite der Elektronen in unserem Falle nicht gut definiert sein dürfte, werde als Maß für das Durchdringungsvermögen die „Halbwertdicke" D benutzt und die kaum sehr falsche Annahme gemacht, daß diese proportional der Maximalreichweite ist. Für die Maximalreichweite gilt eine von Bohr theoretisch begründete Formel[1]), welche somit, bis auf einen konstanten Faktor, auch für die Halbwertdicke benutzt werden kann:

$$D = C\left[(1-\beta^2)^{\frac{1}{2}} + (1-\beta^2)^{-\frac{1}{2}} - 2\right] = C\,\frac{(E/mc^2)^2}{(E/mc^2)+1}.$$

Hierin ist βc die (maximale) Geschwindigkeit, E die (maximale) Energie der Elektronen, mc^2 die Ruheenergie des Elektrons ($= 0{,}51 \cdot 10^6$ e-Volt);

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **30**. 581, 1915.

C kann für begrenzte Bereiche praktisch als eine Materialkonstante des Absorbers betrachtet werden, wie Varder und Schonland experimentell bestätigt haben[1]).

Die Halbwertdicken betragen nach Fig. 4: 2,1 mm Al für Be γ; 1,0 mm Al für Th C'' γ. Die gefilterte Th C''-Strahlung hat eine Wellenlänge von 4,7 X-E., entsprechend einer Energie von $2{,}63 \cdot 10^6$ e-Volt[2]). Das ergibt $C = 0{,}233$ mm Al und damit als Energie für Be γ $5{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt[3]).

Extrapolation nach Varders *experimenteller* Kurve, welche in dem betreffenden Teile schon fast geradlinig verläuft, führt praktisch auf denselben Wert.

Nimmt man schließlich die Halbwertdicke einfach proportional der Elektronenenergie an, was bei sehr hohen Energien zulässig ist, so kommt man auf den nur wenig abweichenden Wert von $5{,}5 \cdot 10^6$ e-Volt.

Als wahrscheinlichsten Wert für die Energie der Be γ-Strahlung möchten wir hiernach rund $5 \cdot 10^6$ e-Volt ansehen. Das ist allerdings wesentlich weniger als der wahrscheinlichste Wert, welcher sich aus direkten γ-Absorptionsmessungen ergab (Ziffer 1), doch liegt der Unterschied noch innerhalb des möglichen Fehlers der sehr schwierigen γ-Absorptionsmessung, welche der Koinzidenzmessung an Genauigkeit sicher weit nachsteht.

4. *Abhängigkeit der γ-Energie von der α-Energie.* Für die Deutung der Be γ-Strahlung ist von entscheidender Wichtigkeit, ob ihre Energie sich ändert, wenn die Geschwindigkeit der erzeugenden α-Strahlen geändert wird. Schon in der früheren Arbeit (a. a. O.) konnten wir durch γ-Absorptionsmessungen zeigen, daß kein sehr starker Einfluß dieser Art vorhanden sein kann. Die Koinzidenzmethode erlaubt nun eine viel schärfere Prüfung dieser Frage.

Während bei den in Ziffer **2** beschriebenen Messungen das Beryllium dem Po-Präparat direkt auflag, wurden jetzt zwischen Be und Po Kupferfolien geklemmt, welche die Reichweite der senkrecht durchgehenden α-Strahlen von 3,9 auf 2,6 cm verkürzten. Die Intensität der Be γ-Strahlung wurde dadurch auf einen Bruchteil herabgedrückt, deshalb mußte ein sehr starkes Po-Präparat (18 Millicurie) benutzt werden. Die dann aufgenommene

---

[1]) R. W. Varder, Phil. Mag. **29**, 725, 1915; B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

[2]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Handb. d. Experimentalphys., Bd. XV, S. 57.

[3]) Hier ist der Einfachheit halber die maximale Rückstoßenergie nicht aus der Comptonschen Theorie berechnet, sondern gleich der vollen γ-Energie angenommen worden, was bei so harten Strahlen und der hier angestrebten Genauigkeit erlaubt ist.

Absorptionskurve der Rückstoßelektronen wird durch Spalte 3 der Tabelle 3 und die Punkte + der Fig. 4 wiedergegeben. Diese Kurve stimmt innerhalb der Fehler mit derjenigen überein, welche mit voller α-Reichweite erhalten wurde (Spalte 2, Punkte ⊙), jedenfalls ist die Absorbierbarkeit der Elektronen *nicht größer* geworden. Hätte etwa die Energie der Be-Strahlung um denselben Absolutbetrag abgenommen wie die α-Energie, so hätten bei 4 mm Al praktisch keine Koinzidenzen übrigbleiben sollen. Man kann somit schließen, daß die Energie der Be γ-Strahlung unabhängig von der α-Energie ist.

5. Richtungsverteilung der Be *γ-Strahlung.* Es wurde noch untersucht, ob die γ-Strahlung, welche *in* Richtung der α-Strahlen ausgesandt wird, sich nach Intensität und Energie unterscheidet von derjenigen, welche *gegen* die α-Strahlen gerichtet ist. Hierzu wurde das Po-Präparat, welches aus einem doppelseitig mit Po beschlagenen Silberblech bestand, nur auf einer Seite mit Beryllium bedeckt, auf der anderen jedoch mit einer Kupferfolie, welche die α-Strahlen absorbierte, ohne daß γ-Strahlung entstand. Die Messungen wurden dann alternierend so ausgeführt, daß bei gleicher Entfernung einmal das Kupfer, das andere Mal das Beryllium der Koinzidenzanordnung zugekehrt war. Als Maß für die Intensität dienten die Zählerausschläge, als Maß für die Energie der durch 4 mm Al hindurchgehende Bruchteil der Elektronen. Es konnte keinerlei Richtungsunterschied gefunden werden, die Intensität war mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 4,6%, das Durchdringungsvermögen mit einem solchen von $\pm$ 6% für beide Richtungen gleich. Genauere Messungen, namentlich über die Härte, wären sehr weitläufig gewesen und schienen uns nicht lohnend.

Theoretisch wäre wegen der Mitbewegung des Berylliumkernes beim Stoßprozeß ein gewisser Asymmetrieeffekt in Intensität und Härte zu erwarten, doch würde er innerhalb unserer Meßfehler liegen, wie man sich auch im einzelnen die Entstehung der γ-Strahlen vorstellen mag.

6. Die Anregungskurve der Be *γ-Strahlung*, d. h. die Kurve, welche die Anregungswahrscheinlichkeit pro α-Teilchen (= Ausbeute) als Funktion der α-Reichweite darstellt, ist schon früher in großen Zügen von uns festgelegt worden (a. a. O.). Um die Kurve mit größerer Genauigkeit aufzunehmen, wurde die in Fig. 5 dargestellte Anordnung benutzt. *B* ist eine mit Be-Plättchen möglichst dicht ausgelegte Kalotte aus Kupferblech von 4,5 cm Krümmungsradius, in deren Krümmungsmittelpunkt sich das Po-Präparat *P* befindet. Dieses ist ein kreisförmiges Silberblech von 1,5 cm Durchmesser, welches auf der Unterseite mit 13 Millicurie Po beschlagen ist.

Das Ganze befindet sich in einem Messingzylinder M, in welchem der Luftdruck meßbar variiert werden kann. Auf diese Weise kann die Reichweite der auf das Beryllium auftreffenden α-Strahlen stetig und weitgehend homogen variiert werden. Der Zylinder M ruht unmittelbar auf dem Spitzenzähler Z, so daß die Be-Strahlung mit einem Öffnungswinkel von fast 180° zur Wirkung kommt. Die so gewonnene Kurve zeigt Fig. 6, „i", sowie Tabelle 4. Diese Kurve ist als „integrale" Anregungskurve aufzufassen, weil die α-Teilchen im Beryllium vollständig abgebremst wurden. Durch Differentiation erhält man daraus die „differentiale" Anregung, d. h. die Anregungswahrscheinlichkeit pro Zentimeter Bahnlänge (Fig. 6, „d"). Diese zeigt ein ausgeprägtes Maximum für eine α-Energie von rund $2{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt und ein Minimum für eine α-Energie von rund $3{,}2 \cdot 10^6$ e-Volt. Dieser Verlauf kann als unbedingt gesichert gelten, er wurde bei allen fünf Einzelmeßreihen, aus denen sich die endgültige Kurve zusammensetzt, unzweifelhaft beobachtet.

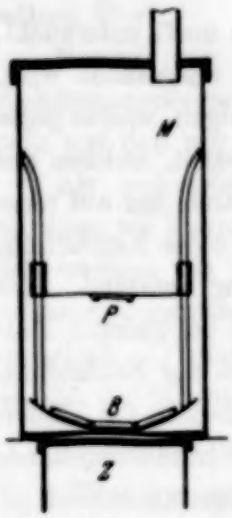


Fig. 5.

Dieses merkwürdige Resultat könnte den Verdacht erwecken, daß die Be γ-Strahlung aus zwei Komponenten besteht, deren verschiedene Anregungskurven sich überlagern. Dies ist jedoch unwahrscheinlich mit Rücksicht auf das Ergebnis von Ziffer 4. Die verminderte α-Reichweite, mit welcher dort die Absorptionskurve der Elektronen aufgenommen wurde, liegt an der in Fig. 6 mit einem Pfeil bezeichneten Stelle, wo die „leichter anregbare Komponente" bereits stark bevorzugt sein sollte; es müßte ein merkwürdiger Zufall sein, wenn trotzdem kein Unterschied in der γ-Energie gegenüber der vollen α-Reichweite beobachtet wurde. Wegen der Wichtigkeit dieses Punktes wurde die Anordnung Fig. 5 noch benutzt, um einige *vergleichende* γ-Absorptionsmessungen bei variierter α-Reichweite zu machen. Hierzu wurde der Zylinder M so weit vom Zähler Z entfernt,

Tabelle 4.

R_α cm	Be γ-Intensität	R_α cm	Be γ-Intensität
3,9	100 ± 2,0	2,15	18,6 ± 1,4
3,65	81,0 ± 1,9	1,9	14,9 ± 1,0
3,4	67,9 ± 1,8	1,65	11,6 ± 1,0
3,15	50,0 ± 1,7	1,4	4,7 ± 0,9
2,9	39,9 ± 1,6	1,15	0,0 ± 1,2
2,65	30,4 ± 1,5	0,9	−0,2 ± 1,1
2,4	22,9 ± 1,5	0	0,3 ± 0,9

daß eine Absorptionsschicht von 2 cm Blei eingebracht werden konnte. Dadurch sank die Intensität und damit auch die Meßgenauigkeit beträchtlich. Einige Punkte der Anregungskurve wurden dann mit und ohne Blei bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5 und Fig. 7. Obwohl

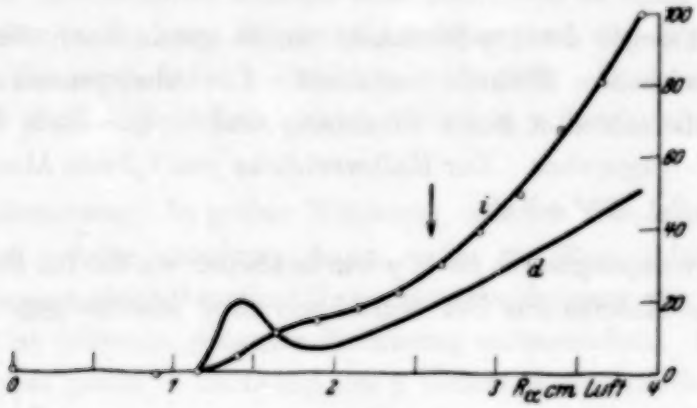


Fig. 6.

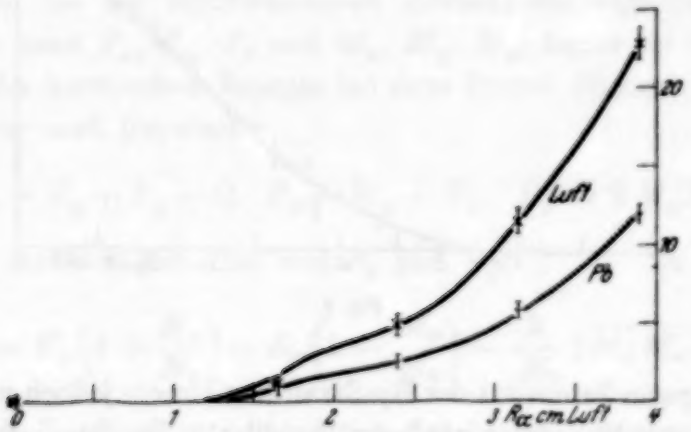


Fig. 7.

die *absoluten* Absorptionswerte (Spalte 4 der Tabelle 5) sicher stark durch die Unvollkommenheit der geometrischen Bedingungen gefälscht sind, zeigen sie sich wiederum innerhalb der Meßfehler unabhängig von der

Tabelle 5.

R_α cm	Be γ-Intensität		
	ohne Blei	mit 2 cm Blei	$\frac{\text{mit Blei}}{\text{ohne Blei}}$
3,9	22,9 ± 0,96	12,0 ± 0,60	0,525
3,15	11,5 ± 0,83	5,8 ± 0,52	0,505
2,4	4,9 ± 0,75	2,6 ± 0,47	0,531
1,65	1,1 ± 0,70	1,2 ± 0,45	—
0	0,0 ± 0,53	0,0 ± 0,36	—

α-Energie. Somit ist zu schließen, daß die Anregungskurve trotz ihrer verwickelten Gestalt ganz einer und derselben γ-Strahlung von konstanter spektraler Zusammensetzung zugehört.

II. Die γ-Strahlung von Bor.

7. Die Energie der B *γ-Strahlung* wurde genau nach der in Ziffer 2 und 3 beschriebenen Methode bestimmt. Die Absorptionsmessungen an den Rückstoßelektronen dieser Strahlung sind in Tabelle 3, Spalte 5 und Fig. 4 (×) wiedergegeben Der Halbwertdicke von 1,2 mm Al entspricht die Energie von $3{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt.

8. Die Anregungskurve für B *γ* wurde ebenso wie die für Be *γ* bestimmt (Ziffer 6); die Kalotte aus Bor wurde mit einer Matrize gepreßt. Wegen

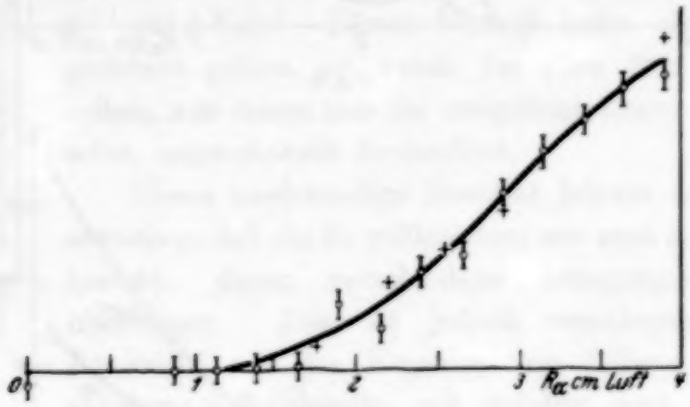


Fig. 8.

der viel geringeren Intensität der B*γ*-Strahlung konnte jedoch nicht dieselbe Genauigkeit erreicht werden wie beim Beryllium. Die integrale Anregungskurve ist in Fig. 8 wiedergegeben; die mittleren Fehler der einzelnen Punkte sind als senkrechte Striche vermerkt (⊙). Es ist schwer zu entscheiden, ob diese Kurve eine ähnliche Struktur besitzt wie die für Beryllium; die Andeutungen, welche dafür vorhanden sein könnten, liegen noch innerhalb der möglichen Fehler.

III. Diskussion der Ergebnisse.

9. Bor. Für die γ-Strahlen, welche in Verbindung mit Protonen auftreten, wie die des Bors, haben wir früher folgende Deutung gegeben (a. a. O.): Nachdem das α-Teilchen in den Kern eingefangen ist und ein Proton den Kern verlassen hat, kann der Kern entweder sich sogleich im Grundzustand befinden, oder aber zunächst in einem energiereicheren, angeregten Zustand,

aus welchem er dann durch Emission eines γ-Quants $h\nu$ in den Grundzustand übergeht. Im zweiten Falle wird das hinausgeworfene Proton weniger Energie erhalten können als im ersten. Eine γ-Strahlung kann daher auf diese Weise nur bei solchen Elementen entstehen, welche mehrere Protonengruppen von verschiedener Energie aussenden, wie es beim Bor der Fall ist (nicht aber z. B. beim Stickstoff, welcher nur eine Protonengruppe und in der Tat auch keine γ-Strahlung aufweist). Dann sollten sowohl Energie- als auch Mengenbeziehungen zwischen γ-Strahlen und Protonen bestehen.

Energiebeziehung. In grober Näherung, nämlich soweit man den Kern als unendlich schwer annehmen kann, sollte die Energiedifferenz zweier Protonengruppen gleich $h\nu$ sein. Unter Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes ist folgende genauere Rechnung aufzumachen. Für den Fall, daß ein Proton genau in Richtung des α-Teilchens ausgestoßen wird, seien E_a, E_p, E_k die Anfangsenergie des α-Teilchens, die kinetische Energie des Portons und die des umgewandelten Kernes; die zugehörigen Impulse und Massen seien P_a, P_p, P_k und M_a, M_p, M_k; ferner sei Q die gesamte Änderung der kinetischen Energie bei dem Prozeß (Energietönung). Aus dem Energie- und Impulssatz

$$E_a = E_p + E_k - Q, \quad P_a = P_p + P_k, \quad P_a^2 = 2 M_a E_a \ldots$$

folgt dann durch Elimination von E_k und P_k:

$$Q = E_p\left(1 + \frac{M_p}{M_k}\right) - E_a\left(1 - \frac{M_a}{M_k}\right) - \frac{2}{M_k}\sqrt{M_p M_a E_p E_a}.$$

Sind nun $E_1 E_2$ die Protonenenergien der beiden Gruppen, so muß die Differenz der zugehörigen Q-Werte nach unserer Vorstellung gleich $h\nu$ sein:

$$Q_2 - Q_1 = h\nu = (E_2 - E_1)\left(1 + \frac{M_p}{M_k}\right) - \frac{2}{M_k}\sqrt{M_p M_a E_a}\,(\sqrt{E_2} - \sqrt{E_1}).$$

Für die Protonengruppen *II* und *III* des Bors wurden als Vorwärts-Reichweiten 33 und 74 cm gemessen, dem entspricht $E_1 = 5{,}01$, $E_2 = 7{,}88 \cdot 10^6$ e-Volt[1]). Ferner ist $M_p = 1$, $M_a = 4$, $M_k = 10 + 4 - 1 = 13$. Dies ergibt $Q_2 - Q_1 = 2{,}7 \cdot 10^6$ e-Volt. Chadwick, Constable und Pollard haben etwas abweichende Reichweiten gemessen, nämlich 32

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930. Für die Berechnung der Energien aus den Reichweiten diente die kürzlich von Blackett mitgeteilte Tabelle [Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1932].

und 76 cm[1]); hiermit berechnet sich $Q_2 - Q_1 = 2{,}9 \cdot 10^6$ e-Volt. Gemessen wurde $h\nu = 3{,}1 \cdot 10^6$ e-Volt. Die Übereinstimmung kann als zufriedenstellend angesehen werden. Die früheren Schätzungen der Bγ-Energie, welche teils wesentlich niedriger[2]), teils erheblich höher ausgefallen waren[3]), müssen als fehlerhaft gelten.

Mengenbeziehung. Nach der hier vertretenen Auffassung sollte auf die Emission eines Protons der kürzeren Gruppe II jedesmal die Aussendung eines γ-Quants folgen, es sollten ebensoviel γ-Quanten wie Protonen dieser Gruppe entstehen. Diese Voraussage läßt sich wegen der Schwierigkeit, γ-Intensitäten absolut zu messen, heute noch nicht genau prüfen, doch zeigte sie sich beim Bor innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt; es wurden rund vier γ-Quanten gegenüber sechs Protonen pro 10^6 α-Teilchen gefunden (a. a. O.). Eine weitere Prüfung ist noch in der Weise möglich, daß man die *relativen* Ausbeuten an γ-Strahlen und Protonen bei verschiedenen α-Energien miteinander vergleicht; ihr Verhältnis sollte unabhängig von der α-Energie sein. In die Fig. 8, welche die relativen Ausbeuten an γ-Quanten als Funktion der α-Reichweite darstellt, sind als + die relativen Ausbeuten an Protonen der Gruppe II des Bors eingetragen[4]); man sieht, daß die Ausbeutekurven für γ-Strahlen und Protonen sich innerhalb der Versuchsgenauigkeit zur Deckung bringen lassen.

Die Bestätigung der erwarteten Energie- und Mengenbeziehungen zwischen γ-Strahlen und Protonen bildet eine gute Stütze für die hier gegebene Deutung der Bγ-Strahlen.

10. Natur der Berylliumstrahlung. Beim Beryllium liegen die Dinge weit weniger klar als beim Bor. Soviel man heute weiß, tritt keine der bekannten Korpuskularstrahlungen auf, wenn man Be mit α-Strahlen beschießt. Dagegen geben einige ganz kürzlich von I. Curie und F. Joliot[5]) und Chadwick[6]) ausgeführte Versuche, über welche kurze Mitteilungen nach Abschluß unserer Untersuchungen erschienen,

---

[1]) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931.

[2]) W. Bothe, Phys. ZS. **32**, 662, 1931 (10^6 e-Volt).

[3]) F. Joliot, C. R. **193**, 1415, 1931 ($11 \cdot 10^6$ e-Volt). Dieser hohe Wert ist vermutlich dadurch entstanden, daß sehr durchdringende „Neutronen" mitgemessen wurden; vgl. Ziffer 10.

[4]) Nach W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 388, 1930 (Fig. 5).

[5]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **174**, 273, 708, 1932.

[6]) J. Chadwick, Nature **129**, 312, 1932.

guten Grund zu der Annahme, daß Be (und auch Bor) eine neue Strahlenart aussendet, nämlich ungeladene Teilchen von der Masse des Protons („Neutronen").

Zunächst ist die Feststellung von Wichtigkeit, daß solche Neutronen bei unseren Versuchen keine wesentliche Rolle gespielt haben können, wir haben es zweifellos nur mit γ-Strahlen zu tun gehabt. Die Koinzidenzversuche (Ziffer 2) zeigen nämlich, daß die untersuchte Be-Strahlung eine sekundäre Korpuskularstrahlung auslöst, welche mehrere Millimeter Aluminium durchdringen kann. Dies kann nur eine Elektronenstrahlung sein, weil man bei Annahme schwererer Teilchen zu unmöglich hohen Energiebeträgen käme. Die Neutronen aber äußern sich nach den genannten Autoren in einer aus *Atomkernen* bestehenden Sekundärstrahlung, welche im günstigsten Falle (Wasserstoffkerne) nur etwa 30 cm Luft durchdringen kann. Ferner ist die von uns untersuchte Strahlung richtungssymmetrisch nach Intensität und Energie (Ziffer 5), während die Neutronen wegen des Impulssatzes eine ähnlich starke Asymmetrie aufweisen müßten wie sie etwa bei den Protonen im Falle des Bors bekannt ist; nach Chadwick haben in der Tat die nach vorn ausgesandten Neutronen wesentlich größere Energie als die nach rückwärts laufenden. Aus all diesem geht hervor, daß die Ausschläge unserer Zähler nur auf eine γ-Strahlung zurückzuführen sind.

Dies widerspricht keineswegs den Versuchen von Curie-Joliot und Chadwick, denn diese wurden nicht mit dem Zähler, sondern mit der Ionisationskammer bzw. der Wilsonschen Nebelkammer ausgeführt. Als ionisierend erwiesen sich dabei nicht die Neutronen selbst, sondern die von ihnen in Bewegung gesetzten Atomkerne. Da nun ein schneller Atomkern um Zehnerpotenzen stärker ionisiert als ein durch einen γ-Strahl ausgelöstes Elektron, so ist es durchaus verständlich, daß diese Strahlen in der Ionisationskammer, welche die gesamte Ionisation mißt, sich gegen die Wirkung der γ-Strahlen abheben, nicht aber im Zähler, welcher die Teilchen nur zählt, ohne Rücksicht auf ihr Ionisationsvermögen.

11. Schicksal des α-Teilchens. Wir können daher unsere Ergebnisse an Be fürs erste unabhängig von der Neutronenhypothese diskutieren und fragen zunächst nach dem Schicksal des α-Teilchens bei dem Prozeß. Die Betrachtung der Energieverhältnisse lehrt, daß das α-Teilchen in den Be-Kern hineinfallen muß. Soll nämlich das α-Teilchen nach dem Prozeß einen positiven Energiebetrag behalten, so kann die γ-Energie eine gewisse obere Grenze nicht überschreiten. Diese Grenze wäre einfach

die Anfangsenergie des α-Teilchens ($5{,}25 \cdot 10^6$ e-Volt), wenn der Be-Kern unendliche Maße hätte. Da aber der Kern selbst bei dem Prozeß kinetische Energie erhält, erniedrigt sich noch die Grenze für die verfügbar werdende Energie. Sie wird jetzt dadurch bestimmt, daß Kern und α-Teilchen sich nach dem Prozeß dauernd mit gleicher Geschwindigkeit in gleicher Richtung weiterbewegen. Man berechnet leicht in ähnlicher Weise wie in Ziffer 9, daß in diesem günstigsten Falle nur $5{,}25 \cdot M_{Be}/(M_{Be} + M_\alpha) = 3{,}6 \cdot 10^6$ e-Volt für die γ-Strahlung verfügbar wären, wenn keine Teilchen den Kern verlassen. Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, daß das α-Teilchen sich sicher dem Kern soweit nähern wird, daß die Coulombsche Kraft ihm eine beträchtliche Energie nach dem Stoß erteilen *müßte*. Wenn ferner der Kern noch ein materielles Teilchen aussendet, würde die angegebene Grenze sich abermals erniedrigen. Der gemessene Wert für die wirkliche Energie der Beγ-Strahlung, $5 \cdot 10^6$ e-Volt ist sicher größer. Somit kann das α-Teilchen nach dem Prozeß nur negative Energie haben, es muß sich im Innern des Kernes befinden.

12. Deutung der Beγ*-Strahlung.* Solange keine Anzeichen vorlagen, daß das Beryllium eine Korpuskularstrahlung aussendet, war die einfachste Deutung der γ-Strahlung die, daß das α-Teilchen sich mit dem Be_9-Kern einfach addiert zu einem C_{13}-Kern, wobei die Bindungsenergie als γ-Strahlung frei wird[1]). Eine von Anfang an betonte Schwierigkeit dieser Deutung bestand darin, daß die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses außerordentlich klein sein sollte. Die Wahrscheinlichkeit wird zwar größer, wenn man sich vor die γ-Emission einen Anregungsprozeß eingeschaltet denkt, etwa so, daß das einfallende α-Teilchen zunächst ein Kernproton auf eine höhere Energiestufe hebt, welches dann seinerseits strahlt. Wegen der Schärfe der Energiestufen sollte dann aber eine bestimmte, ziemlich scharf definierte α-Energie für den Prozeß erforderlich sein, und dies ist nach Ausweis der Anregungskurve (Ziffer 6) nicht der Fall. Aber selbst wenn man hierüber hinwegsieht, sollte man nach dem Energiesatz mindestens erwarten, daß bei Variation der α-Reichweite die γ-Energie sich um etwa ebensoviel ändert wie die im Kern vernichtete α-Energie (abgesehen von der Mitbewegung des Kernes). Dies ist nach Ziffer 4 und 6 auch nicht der Fall. Diese letzte Tatsache läßt es, unabhängig von allen speziellen Vorstellungen, als sicher erscheinen, daß außer dem einen bisher angenommenen Strahlungsquant, welches sich als konstant erwiesen hat, noch ein zweiter Energiebetrag von dem Kern ausgesandt wird, welcher sich mit der α-Energie

[1]) Die Naturwissensch. **19**, 753, 1931.

ändert. Dies könnte ein zweites Strahlungsquant sein, das ist aber unwahrscheinlich, da nach Ziffer 4 und 6 keine Anzeichen dafür bestehen, daß die spektrale Zusammensetzung der Strahlung sich mit der α-Energie ändert. Weiter könnte man an Elektronen denken; diese müßten bei voller α-Reichweite mit einer Energie von mindestens 10^6 e-Volt und in einer Zahl von etwa 30 pro 10^6 α auftreten, entsprechend der γ-Ausbeute, sie müßten also mit dem Spitzenzähler leicht nachweisbar sein; frühere Umwandlungsversuche mit dem Spitzenzähler dürften diese Möglichkeit ausschließen[1]). Weiter kämen noch Protonen in Betracht, welche so langsam sind, daß sie bisher der Beobachtung entgingen. Diese Möglichkeit ist nicht ganz von der Hand zu weisen. Indessen scheinen die kürzlichen Versuche von Curie-Joliot (a. a. O.) die Lösung in dem Sinne zu bringen, daß es sich um ganz neuartige Teilchen, die Neutronen, handelt, welche neben der γ-Strahlung ausgesandt werden. Das Endprodukt des Prozesses wäre dann ein C_{12}-Kern. Im einzelnen liegt die Annahme am nächsten, daß zwischen den Neutronen und den γ-Strahlen analoge Beziehungen bestehen wie im Falle des Bors zwischen den Protonen und γ-Strahlen, d. h. daß (mindestens) zwei Neutronengruppen auftreten, deren Energiedifferenz der γ-Energie korrespondiert.

13. Die Anregungskurve der Be γ*-Strahlung.* Die Wahrscheinlichkeit eines induzierten Kernprozesses wird wesentlich mitbestimmt durch die Wahrscheinlichkeit, daß in einem α-Teilchenstrom, welcher über den Kern hinwegstreicht, ein Teilchen sich im Innern des Kernes vorfindet. Die Abhängigkeit dieser Aufenthaltswahrscheinlichkeit von der α-Energie dürfte sich in der Struktur der Anregungskurve (Fig. 6) widerspiegeln. Es ist bekannt[2]), daß bei Energien, welche wesentlich unter der Höhe des Gamowschen Potentialwalles liegen, die Aufenthaltswahrscheinlichkeit sehr scharfe Maxima hat für solche Energiewerte, welche den unbesetzten Energieniveaus oder Resonanzstellen des Kernes entsprechen. In der Nähe des Potentialmaximums des Kernes werden die Resonanzstellen breiter, über dem Potentialmaximum fangen sie an, mehr und mehr miteinander zu verschmelzen. Ein solches, nahe dem Potentialmaximum gelegenes und daher relativ breites Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gibt sich wahrscheinlich in dem Anfangsteil der Anregungskurve zu erkennen. Die Halbwertbreite dieses Maximums beträgt rund $0{,}4 \cdot 10^6$ e-Volt; hierbei ist die natürliche Streuung der

[1]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.
[2]) Z. B. G. Beck, ZS. f. Phys. **62**, 331, 1930.

α-Geschwindigkeiten („straggling") wie auch die durch die Ausdehnung des Po-Präparates bedingte kleine Inhomogenität der auftreffenden α-Strahlen, welche beide die Breite des Maximums etwas zu groß erscheinen lassen, bereits berücksichtigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Preußischen Akademie der Wissenschaften haben wir für Bereitstellung von Mitteln für die Durchführung dieser Untersuchung sehr zu danken.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, März 1932.

Zur Deutung des Ramsauereffektes bei symmetrischen, zweiatomigen Molekülen [1]).

Von **H. Chr. Stier** in Leipzig.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1932.)

Idealisiert man das Kraftfeld einer Molekel durch Annahme der Separierbarkeit in elliptischen Koordinaten, so läßt sich die Streuintensität von Elektronen in einzelne Teilquerschnitte zerlegen, die in bestimmter Weise vom Winkel abhängen. Es besteht ein anschaulicher Zusammenhang zwischen den Teilquerschnitten und den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen, sowie zwischen den Zahlen m und l und der Höhe der Maxima.

I. Vorbetrachtung. Die Untersuchungen von L. Mensing [2]), Oppenheimer [3]) und Holtsmark [4]) haben gezeigt, daß sich der Ramsauereffekt deuten läßt als Streuung einer ebenen Welle an einem Medium von veränderlichem Brechungsindex. Man ersetzt dann das Atom durch ein kugelsymmetrisches Feld und löst die Schrödingersche Gleichung für ein Elektron in diesem Kraftfeld. Dieses Verfahren ist jedoch nur brauchbar, wenn eine abgeschlossene Schale, d. h. ein ^1S-Term als Grundzustand vorliegt. In diesem Falle ist nämlich die Anregungsenergie besonders hoch; außerdem kann der Austausch vernachlässigt werden. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß das Atomfeld in endlicher Entfernung abbricht. Im kugelsymmetrischen Felde des Innenraumes hat dann die Lösung die Gestalt:

$$\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \sum \psi_l(r)\, Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

mit der Randbedingung, daß $\psi_l(r)$ endlich bleiben soll. Die einfallende ebene Welle läßt sich als Reihe nach Kugelfunktionen entwickeln; die Lösung stellt im Außenraume ein Aggregat von ein- und auslaufenden Kugelwellen dar. Schreibt man dieses hin als Summe der ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle, so gibt die Intensität der letzteren die Streuung. Die Anschlußbedingungen am Atomrande sind: Stetigkeit der Wellenfunktion

---

[1]) Leipziger Dissertation.
[2]) L. Mensing, ZS. f. Phys. **45**, 603, 1927.
[3]) V. Oppenheimer, Phys. Rev. **32**, 361, 1928.
[4]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **52**, 485, 1928.

und ihrer Ableitung in Richtung der Normalen (r), und zwar gilt dies wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen für jede Ordnung l einzeln. (Da beim Atom keine Achse ausgezeichnet ist, kann man die z-Achse in Richtung der Wellennormalen wählen. Es treten dann in der Entwicklung nur Kugelfunktionen mit $m = 0$ auf.) Die Veränderung, die die ebene Welle beim Durchgang durch das Atom erleidet, kann man auch beschreiben durch die Phasenverschiebungen δ_l zwischen der ein- und auslaufenden Teilkugelwelle. Die Streuung in einer vorgegebenen Richtung ϑ ist dann[1] $\left(\lambda = \sqrt{\frac{h}{2\mu E}}\right)$:

$$F(\vartheta) = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum_{l,l'} (-)^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \sin\delta_l \sin\delta_{l'} \cos(\delta_l - \delta_{l'}) P_l(\cos\vartheta) P_{l'}(\cos\vartheta)$$
$$= \sum_{l,l'} q_{ll'}(\lambda) \cdot R_{ll'}(\vartheta).$$

Den „Wirkungsquerschnitt" erhält man durch Multiplikation mit der Anzahl N_1 der Gasmoleküle in Kubikzentimetern bei 1 mm Hg. Für die Gesamtstreuung erhält man:

$$\text{W.-Q.} = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} F(\vartheta) \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = 4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum_l (2l+1) \sin^2\delta_l$$
$$= 4\pi N_1 \sum_l q_{ll} \cdot (2l+1),$$

es treten also jetzt keine „gemischten" Glieder mehr auf. Morse und Allis[2]) haben gezeigt, daß der Verlauf des Wirkungsquerschnittes und der Teilquerschnitte in Beziehung gesetzt werden kann zum Schalenbau der Atome. Man kann sogar schließen auf das Verhalten der Eigenfunktionen am Rande, wie aus den Diskussionen noch hervorgehen wird.

Aufgabe dieser Betrachtungen ist die Herleitung eines analogen Ausdruckes für Moleküle, der sich unter gewissen idealisierenden Voraussetzungen schreiben läßt als eine Summe von „Teilquerschnitten", multipliziert mit Kugelfunktionen. Aus dem Verlaufe der empirischen Streukurven kann man dann auf das Verhalten der Eigenfunktionen schließen. Die Entartung nach m ist jetzt aufgehoben. Die Voraussetzungen sind dabei folgende:

1. Das Feld soll in elliptischen Koordinaten separierbar sein.
2. Der „Rand" soll ein (im Endlichen liegendes) Ellipsoid sein.

---

[1]) J. Holtsmark, ZS. f. Phys. **55**, 437, 1929.
[2]) W. P. Allis u. P. M. Morse, ebenda **70**, 567, 1931.

11. Mathematische Grundlagen. Den Kernabstand der Molekel setze ich gleich $2a$, dann kann ich die elliptischen Koordinaten folgendermaßen definieren:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{r_1 + r_2}{2a} = \frac{1}{2a}\left(\sqrt{x^2 + y^2 + (z+a)^2} + \sqrt{x^2 + y^2 + (z-a)^2}\right), \\ \eta &= \frac{r_1 - r_2}{2a} = \frac{1}{2a}\left(\sqrt{x^2 + y^2 + (z+a)^2} - \sqrt{x^2 + y^2 + (z-a)^2}\right), \\ \varphi &= \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Umkehrung:

$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2} = a\sqrt{\xi^2 - 1}\,\sqrt{1 - \eta^2},$$
$$z = a\,\xi\,\eta.$$

In großer Entfernung von den streuenden Zentren wird:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{r}{2a}\left(\sqrt{1 + \frac{2az + a^2}{r^2}} + \sqrt{1 - \frac{2az - a^2}{r^2}}\right) \to \frac{r}{a}, \\ \eta &= \frac{r}{2a}\left[1 + \frac{2az + a^2}{2r^2} \cdots - \left(1 - \frac{2az - a^2}{2r^2} \cdots\right)\right] \to \frac{z}{r} = \cos\beta. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

(β gibt also die Richtung der Asymptoten an das Hyperboloid $\eta = \text{const}$ an.) Die ebene Welle $\Psi = e^{\frac{2\pi i}{\lambda}(z\cos\alpha + x\cos\beta)}$ hat in elliptischen Koordinaten die Gestalt:

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi) = e^{\frac{2\pi i a}{\lambda}(\xi\eta\cos\alpha + \sqrt{\xi^2 - 1}\sqrt{1 - \eta^2}\sin\alpha\cos\varphi)} \quad (3)$$

und genügt der Wellengleichung:

$$\left(\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\Delta + E\right)\Psi = 0$$

in elliptischen Koordinaten:

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu a^2}\left\{\frac{1}{\xi^2 - \eta^2}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\partial}{\partial\eta}(1 - \eta^2)\frac{\partial}{\partial\eta}\right] + \frac{1}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}\cdot\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}\Psi + E\,\Psi = 0.$$

Um auf dimensionslose Größen zu kommen, messen wir die Energie in Einheiten:

$$\varepsilon = (2\pi a)^2 \cdot \frac{2\mu E}{h^2} = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2.$$

Bei N_2, dem nach Rasetti[1]) ein Kernabstand von 1,1 Å zukommt, hängt ε mit der Elektronenenergie in Volt zusammen durch die Beziehung:

$$\varepsilon = 8{,}05 \cdot 10^{-2} \cdot \text{Voltzahl}.$$

$\varepsilon = 1$ entspricht einer Energie von 12,4 Volt. Zu höheren Werten zu gehen, hat keinen Zweck, weil im Bereiche der Ionisationsspannung die Rechnung sicher keine brauchbaren Resultate mehr liefert.

Die Wellengleichung (3) lautet nunmehr (nach Multiplikation mit $\xi^2 - \eta^2 = \xi^2 - 1 + 1 - \eta^2$):

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2 - 1}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \varepsilon \xi^2\right]\psi = \varkappa \psi$$
$$= \left[\frac{\partial}{\partial \eta}(\eta^2 - 1)\frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{\eta^2 - 1}\frac{\partial \varphi^2}{\partial^2} + \varepsilon \eta^2\right]\psi, \qquad (4)$$

wo $\varkappa$ eine noch zu bestimmende Separationskonstante ist. Die Gleichung läßt sich offenbar lösen durch den Ansatz:

$$\Psi = \psi(\xi)\,\psi(\eta)\,e^{\pm i m \varphi},$$

dann gelten die Gleichungen:

$$\left[\frac{d}{d\xi}(\xi^2 - 1)\frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \varepsilon \xi^2 - \varkappa\right]\psi(\xi) = 0, \qquad (4\,a)$$

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1 - \eta^2)\frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \varkappa - \varepsilon \eta^2\right]\psi(\eta) = 0. \qquad (4\,b)$$

Maclaurin[2]) stellte die Lösungen dieses Gleichungssystems als Potenzreihen dar und zeigte, daß die Randbedingung: Endlichbleiben in den Kernen, d. h. für $\xi = 1$ und $|\eta| = 1$, nur mit gewissen Werten von $\varkappa$ verträglich ist. In diesen Fällen aber sind die Reihen auch für ξ beständig konvergent, und zwar wie $\frac{\sin \xi\sqrt{\varepsilon}}{\xi\sqrt{\varepsilon}}$ oder $\frac{\cos \xi\sqrt{\varepsilon}}{\xi\sqrt{\varepsilon}}$ für große Werte von ξ. Für unsere Analyse einer ebenen Welle günstiger sind die Ansätze von Niven[3]) und Ehrenhaft[4]), die $\psi(\eta)$ als Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen, $\psi(\xi)$ als Reihe nach halbzahligen Besselschen Funktionen ansetzen. (Die fraglichen Funktionen sind Ausartungen der Laméschen Funktionen für den Fall eines Rotationsellipsoides.)

Die Gleichung (4b) stellt für $\varkappa = l(l+1)$ und $\varepsilon = 0$ die Differentialgleichung der zugeordneten Kugelfunktionen $P_l^m(\eta)$ dar; es liegt also nahe,

[1]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.
[2]) R. C. Maclaurin, Trans. Camb. Phil. Soc. **17**, 41, 1898.
[3]) C. Niven, Phil. Trans. London **171**, 117, 1880.
[4]) F. Ehrenhaft, Wiener Ber. **113**, 273, 1904.

für $\psi(\eta)$ eine Reihenentwicklung nach zugeordneten Kugelfunktionen vorzunehmen, in der ε als Störungsparameter auftritt. Da die obenerwähnten Entwicklungen eine jetzt ungebräuchliche Normierung benutzen, sei die Methode hier noch einmal dargestellt. Ausgehend von den Definitionsgleichungen

$$P_l^m(\eta) = (1-\eta^2)^{m/2} P_l^{(m)}(\eta) = (1-\eta^2)^{m/2} \cdot \frac{1}{2^l l!} \cdot \frac{d^{m+l}}{d\eta^{m+l}} (\eta^2-1)^l$$

und der Rekursionsformel

$$(2l+1)\,\eta\, P_l^m(\eta) = (l-m+1)\, P_{l+1}^m(\eta) + (l+m)\, P_{l-1}^m(\eta)$$

wird die Gleichung folgendermaßen umgeformt:

$$\left[\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1-\eta^2} + \varkappa\right]\psi(\eta) = \varepsilon\,\eta^2\,\psi(\eta). \qquad (4\,\mathrm{b}')$$

Um Verwechslungen zu verhüten und dabei doch an die Kugelfunktionen zu erinnern, soll fortan $\psi(\eta) = \Pi_l^m(\eta)$ geschrieben werden, wobei das l so gewählt wird, daß

$$\lim_{\varepsilon = 0} \Pi_l^m(\eta) = b_l^m\, P_l^m(\eta)$$

besteht, wobei b_l^m ein Normierungsfaktor sein soll. Setzt man die Reihenentwicklung

$$\psi(\eta) = \Pi_l^m(\eta) = \sum_n b_n^m\, P_n^m(\eta)$$

in die Gleichung (4b′) ein, so ergibt sich:

$$\sum_n b_n \left[\frac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\frac{d}{d\eta} - \frac{m^2}{1-\eta^2} + \varkappa\right] P_n^m(\eta) = \varepsilon\,\eta^2 \sum_n b_n\, P_n^m(\eta),$$

$$\sum_n b_n\,[\varkappa - n(n+1)]\, P_n^m(\eta) = \varepsilon \sum b_n \left\{\frac{(n-m+1)(n-m+2)}{(2n+3)(2n+1)} P_{n+2}^m(\eta)\right.$$
$$\left. + \frac{2n^2+2n-2m^2-1}{(2n+3)(2n-1)} P_n^m(\eta) + \frac{(n+m)(n+m-1)}{(2n+1)(2n-1)} P_{n-2}^m(\eta)\right\}.$$

Multipliziert man hier mit $P_{n'}^m(\eta)$ und integriert, so folgt wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen:

$$[\varkappa - n(n+1)]\, b_n = \varepsilon \left\{\frac{(n-m-1)(n-m)}{(2n-3)(2n-1)} b_{n-2}\right.$$
$$\left. + \frac{2n^2+2n-2m^2-1}{(2n-1)(2n+3)} b_n + \frac{(n+m+2)(n+m+1)}{(2n+3)(2n+5)} b_{n+2}\right\}. \qquad (5)$$

In der Entwicklung treten also nur solche Werte n auf, die sich von l um gerade Zahlen unterscheiden. Der kleinste davon ist $n = m$ oder $n = m+1$. Im ersten Falle ist $\Pi_l^m(\eta)$ gerade, im anderen ungerade in η. Dieses Verhalten war auch nach der Gleichung (4b) zu erwarten, da sie invariant ist

gegenüber der Substitution $\eta \to -\eta$. Zur Vereinfachung späterer Überlegungen definiere ich eine Zahl r mit den Werten 0 und 1 durch die Gleichung

$$l - m \equiv n - m \equiv r \pmod 2. \tag{6}$$

Als Reihenentwicklung erhalten wir jetzt:

$$\Pi_l^m(\eta) = \sum_{t=0}^{\infty} b_{m+r+2t} P_{m+r+2t}^m(\eta).$$

Die Rekursionsformel (5) der Koeffizienten stellt ein System linearer, homogener Gleichungen dar, das nur dann lösbar ist, wenn die Koeffizienten-Determinante verschwindet. Somit erhalten wir als Bestimmungsgleichung für den Parameter $\varkappa$:

$r=0$

$$\lim \begin{vmatrix} \frac{\varkappa}{\varepsilon} - \frac{2m^2+1}{3} & \frac{(m+1)(m+2)}{3\cdot 5} & 0 & \cdots \\ \frac{(m-1)(m-2)}{1\cdot 3} & \frac{\varkappa-6}{\varepsilon} - \frac{11-2m^2}{3\cdot 7} & \frac{(m+3)(m+4)}{7\cdot 9} & \cdots \\ 0 & \frac{(m-3)(m-4)}{5\cdot 7} & \frac{\varkappa-20}{\varepsilon} - \frac{39-2m^2}{7\cdot 11} & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0. \tag{7a}$$

$r=1$

$$\lim \begin{vmatrix} \frac{\varkappa-2}{\varepsilon} - \frac{3-2m^2}{1\cdot 5} & \frac{(m+2)(m+3)}{5\cdot 7} & 0 & \cdots \\ \frac{(m-2)(m-3)}{3\cdot 5} & \frac{\varkappa-12}{\varepsilon} - \frac{23-2m^2}{5\cdot 9} & \frac{(m+4)(m+5)}{9\cdot 11} & \cdots \\ 0 & \frac{(m-4)(m-5)}{7\cdot 9} & \frac{\varkappa-30}{\varepsilon} - \frac{59-2m^2}{9\cdot 13} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{vmatrix} = 0. \tag{7b}$$

Eine erste Näherung erhält man, wenn man eins der Diagonalelemente gleich Null setzt:

$$\varkappa = l(l+1) + \frac{2l^2 + 2l - 2m^2 - 1}{(2l-1)(2l+3)}\varepsilon.$$

In der zweiten Näherung ist dann die Determinante gleich Null zu setzen, die aus dem Diagonalelement (l) und seinen Nachbarn entsteht, usf. Aus der Rekursionsformel (5) folgt, daß die Näherungswerte der Determinante bis auf einen Zahlenfaktor die Koeffizienten b_{m+r+2t} der Reihenentwicklung ergeben. Um b bis ε^n zu kennen, muß man $\varkappa$ bis ε^{2n} berechnet haben. Im vorliegenden Falle wurde $\varkappa$ bis ε^4 bestimmt, stellenweise noch

weiter. Da diese Entwicklungen auch für H_2- und H_2^+-Berechnungen von Interesse sind, seien sie hier vollständig mitgeteilt, und zwar unter Benutzung der spektroskopischen Symbole s, p, d für $l = 0, 1, 2$ und σ, π, δ für $m = 0, 1, 2$.

$m = 0 \quad (\sigma)$

$$\underline{s\sigma} \quad \varkappa = \frac{\varepsilon}{3} - \frac{2\varepsilon^2}{135} + \frac{4\varepsilon^3}{3^5 \cdot 5 \cdot 7} + \frac{2 \cdot 13\,\varepsilon^4}{3^7 \cdot 5^3 \cdot 7} - \frac{4 \cdot 23\,\varepsilon^5}{3^9 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11} + \frac{4 \cdot 19 \cdot 6763\,\varepsilon^6}{3^{10} \cdot 5^3 \cdot 7^3 \cdot 11 \cdot 13} \cdots$$

$$b_0 = 1$$

$$b_2 = -\frac{\varepsilon}{9} + \frac{2\varepsilon^2}{3^4 \cdot 7} + \frac{13\,\varepsilon^3}{3^6 \cdot 5^2 \cdot 7} \cdots$$

$$b_4 = \frac{\varepsilon^2}{3 \cdot 5^2 \cdot 7} - \frac{4\varepsilon^3}{3^3 \cdot 5^2 \cdot 7 \cdot 11} \cdots$$

$$b_6 = -\frac{\varepsilon^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7^2 \cdot 11} \cdots$$

$$\underline{p\sigma} \quad \varkappa = 2 + \frac{3}{5}\varepsilon - \frac{6\varepsilon^2}{7 \cdot 5^3} - \frac{4\varepsilon^3}{5 \cdot 5^5 \cdot 7} + \frac{2 \cdot 229\,\varepsilon^4}{3 \cdot 5^6 \cdot 7^3 \cdot 11} + \frac{4 \cdot 6271\,\varepsilon^5}{3 \cdot 5^9 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13} \cdots$$

$$b_1 = 1$$

$$b_3 = -\frac{\varepsilon}{25} - \frac{2\varepsilon^2}{3^2 \cdot 5^4} \cdots$$

$$b_5 = \frac{\varepsilon^2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7^2} \cdots$$

$$\underline{d\sigma} \quad \varkappa = 6 + \frac{11}{21}\varepsilon + \frac{2 \cdot 47\,\varepsilon^2}{21^3} - \frac{4 \cdot 5347\,\varepsilon^3}{11 \cdot 21^5} - \frac{10 \cdot 363\,383\,\varepsilon^4}{11 \cdot 13 \cdot 21^7} \cdots$$

$$b_0 = 1$$

$$b_2 = \frac{45}{\varepsilon} + \frac{10}{7} + \frac{5 \cdot 47\,\varepsilon}{3^2 \cdot 7^3} \cdots$$

$$b_4 = -\frac{54}{49} - \frac{2^6 \cdot 3 \cdot 5\,\varepsilon}{7^4 \cdot 11} \cdots$$

$$b_6 = -\frac{5\varepsilon}{7^2 \cdot 11} \cdots$$

$m = 1 \quad (\pi)$

$$\underline{p\pi} \quad \varkappa = 2 + \frac{\varepsilon}{5} - \frac{4\varepsilon^2}{5^3 \cdot 7} + \frac{8\varepsilon^3}{3 \cdot 5^5 \cdot 7} - \frac{4 \cdot 31\,\varepsilon^4}{5^6 \cdot 7^3 \cdot 11} \cdots$$

$$b_1 = 1$$

$$b_3 = -\frac{\varepsilon}{3 \cdot 5^2} + \frac{2\varepsilon^2}{3^2 \cdot 5^4} \cdots$$

$$b_5 = \frac{\varepsilon^2}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2} \cdots$$

$$\underline{d\,\pi}\quad \varkappa = 6 + \frac{3\varepsilon}{7} - \frac{4\varepsilon^2}{3\cdot 7^3} + \frac{8\varepsilon^3}{3\cdot 7^5\cdot 11} + \frac{20\cdot 271\,\varepsilon^4}{3^4\cdot 7^7\cdot 11\cdot 13} - \frac{8\cdot 191\,\varepsilon^5}{3^5\cdot 7^8\cdot 11\cdot 13}\cdot$$

$$b_0 = 0$$
$$b_2 = 1$$
$$b_4 = -\frac{3\varepsilon}{5\cdot 7^2} + \frac{6\varepsilon^2}{5\cdot 7^4\cdot 11}\cdots$$
$$b_6 = \frac{\varepsilon^3}{3^3\cdot 7^2\cdot 11}\cdots$$

$m = 2$ (δ)

$$\underline{d\,\delta}\quad \varkappa = 6 + \frac{\varepsilon}{7} - \frac{2\varepsilon^2}{3\cdot 7^3} + \frac{4\cdot 5\,\varepsilon^3}{3\cdot 7^5\cdot 11} - \frac{2\cdot 2777\,\varepsilon^4}{3^4\cdot 7^7\cdot 11\cdot 13}\cdots$$

$$b_0 = 0$$
$$b_2 = 1$$
$$b_4 = -\frac{\varepsilon}{5\cdot 7^2} + \frac{2\varepsilon^2}{7^4\cdot 11}\cdots$$
$$b_6 = \frac{\varepsilon^3}{3^3\cdot 5\cdot 7^2\cdot 11}\cdots$$

Die Gleichung (4a) läßt für ξ dieselbe Entwicklung zu wie (4b); es ist jedoch zweckmäßiger, den Grenzübergang zur Kugel vorzunehmen, weil von da aus die Analyse der ebenen Welle erfolgen kann. Wegen des Verhaltens an der singulären Stelle $\xi = 1$ ist zunächst der Ansatz zu machen

$$\psi(\xi) = \left(1 - \frac{1}{\xi^2}\right)^{m/2} w(\xi),$$

dann entsteht aus (4a) die Gleichung:

$$\xi^2(\xi^2 - 1)\,w'' + 2\,\xi(\xi^2 + m)\,w' + [\varepsilon\,\xi^4 - \varkappa\,\xi^2 - m(m+1)]\,w = 0. \quad (4\,a')$$

Mit $a \to 0$ wird ξ unendlich, ε jedoch verschwindet, so daß

$$\xi\sqrt{\varepsilon} = \zeta \to \frac{r}{a}\cdot\frac{2\pi a}{\lambda} = \frac{2\pi r}{\lambda} \text{ (wegen 2.)}$$

endlich bleibt. Bei der Kugel treten Entwicklungsglieder auf, die sich wie $\frac{1}{r}e^{\pm\frac{2\pi i r}{\lambda}}$ verhalten. Mit der Substitution $\zeta = \xi\sqrt{\varepsilon}$ geht (4a') über in

$$\zeta^2\left(\frac{d^2}{d\zeta^2} + \frac{2}{\zeta}\frac{d}{d\zeta} + 1 - \frac{\varkappa}{\zeta^2}\right)w = \varepsilon\left(\frac{d^2}{d\zeta^2} - \frac{2m}{\zeta}\frac{d}{d\zeta} + \frac{m(m+1)}{\zeta^2}\right)w. \quad (8)$$

Für $\varepsilon = 0$ und $\varkappa = l(l+1)$ besitzt diese Gleichung die Lösungen:

$$e_l^{\pm}(\zeta) = \zeta^l\left(\frac{1}{\zeta}\frac{d}{d\zeta}\right)^l\left(\frac{e^{\pm i\zeta}}{\zeta}\right) \quad (9)$$

oder auch

$$s_l = \zeta^l \left(\frac{1}{\zeta}\frac{d}{d\zeta}\right)^l \left(\frac{\sin\zeta}{\zeta}\right) = (-)^l \sqrt{\frac{2}{\pi\zeta}}\, I_{l+\frac{1}{2}}(\zeta),$$

$$c_l = \zeta^l \left(\frac{1}{\zeta}\frac{d}{d\zeta}\right)^l \left(\frac{\cos\zeta}{\zeta}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi\zeta}}\, I_{-l-\frac{1}{2}}(\zeta)$$

mit dem asymptotischen Verhalten

$$\lim_{\zeta\to\infty} e_l^{\pm}(\zeta) = \frac{1}{\zeta} e^{\pm i\left(\zeta + \frac{l\pi}{2}\right)}.$$

Ferner ist zu bemerken, daß für $\zeta = 0$ die Lösung $s_l(\zeta)$ verschwindet wie ζ^l, $c_l(\zeta)$ hingegen unendlich wird wie ζ^{-l-1}. Für diese Funktionen gelten folgende Rekursionsformeln (vgl. Ehrenhaft, l. c.):

$$e_{n+1} + \frac{2m+1}{\zeta} e_n + e_{n-1} = 0,$$

$$\frac{d}{d\zeta} e_n = \frac{n}{\zeta} e_n + e_{n+1} = -\frac{n+1}{\zeta} e_n - e_{n-1}.$$

Setzt man jetzt $\psi(\xi)$ als Reihe nach den Funktionen $e_n(\xi\sqrt{\varepsilon})$ an, so erhält man mit Hilfe der Rekursionsformeln aus

$$\psi(\xi) = \left(1 - \frac{1}{\xi^2}\right)^{m/2} \sum_n a_n e_n(\zeta) \tag{10}$$

und (8):

$$\begin{aligned}\sum_n [n(n+1) - \varkappa] a_n e_n(\zeta) &= \varepsilon \sum_n a_n \left\{ \frac{(n+m+1)(n+m+2)}{(2n+3)(2n+1)} e_{n+2} \right.\\ &\left. - \frac{2n^2+2n-2m^2-1}{(2n+3)(2n-1)} e_n + \frac{(n-m)(n-m-1)}{(2n+1)(2n-1)} e_{n-2} \right\}\\ = \varepsilon \sum_n e_n(\zeta) &\left\{ \frac{(n+m)(n+m-1)}{(2n-1)(2n-3)} a_{n-2} - \frac{2n^2+2n-2m^2-1}{(2n-1)(2n+3)} a_n \right.\\ &\left. + \frac{(n-m+2)(n-m+1)}{(2n+3)(2n+5)} a_{n+2} \right\}. \end{aligned} \tag{8a}$$

Gleichsetzen der Koeffizienten von e_n gibt eine Rekursionsformel für die a_n; man überzeugt sich leicht, daß die Bedingungsgleichung für die Lösbarkeit dieselben Reihen für $\varkappa$ liefert wie (7). Bis auf Zahlenfaktoren stimmen die Koeffizienten a_n mit den b_n überein, nämlich:

$$a_{m+r+2t} = (-)^t \frac{r!\,(2m+2t+r)!}{(2t+r)!\,(2m+r)!} b_{m+r+2t}.$$

Für späteren Gebrauch sollen noch folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$\left.\begin{aligned} S_l^m(\zeta) &= \left(1 - \frac{1}{\xi^2}\right)^{m/2} \sum_{n=m+r+2t} a_n s_n(\zeta),\\ C_l^m(\zeta) &= \left(1 - \frac{1}{\xi^2}\right)^{m/2} \sum a_n c_n(\zeta). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Es existieren für sie folgende Grenzwerte:

$$\left.\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \to 0} \varepsilon^{-\frac{r+m}{2}} S_l^m(\zeta) &= \text{const}\, P_l^m(\zeta), \\ \lim_{\varepsilon \to 0} \varepsilon^{\frac{2l+1-m-r}{2}} C_l^m(\zeta) &= \text{Const}\, Q_l^m(\zeta), \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wenn man mit $Q_l^m(\xi)$ die Kugelfunktionen zweiter Art bezeichnet:

$$Q_l^m(\xi) = (\xi^2-1)^{m/2} \cdot 2^l \cdot l! \left(\frac{d}{d\xi}\right)^{m-l-1} (\xi^2-1)^{-l-1}$$

$$= (\xi^2-1)^{m/2} \cdot 2^l \cdot l! \int_\infty^\xi \cdots \int_\infty^\xi \frac{d\xi^{l-m+1}}{(\xi^2-1)^{l+1}}.$$

Daraus geht hervor, daß $S_l^m(\zeta)$ an der Stelle $\xi = 1$ regulär ist, während $C_l^m(\zeta)$ eine logarithmische Singularität besitzt. Da die Kerne keine Quellpunkte für die ebene Welle sind, dürfen in der Entwicklung nur die Funktionen $S_l^m(\zeta)$ auftreten. Bei Herstellung des Anschlusses am Rande der Molekel werden jedoch auch die $C_l^m(\zeta)$ gebraucht.

Zerlegung einer ebenen Welle in elliptischen Koordinaten [nach den Funktionen $S(\zeta) \cdot \Pi(\eta, \varphi)$]. Zunächst werde noch eine neue Bezeichnung eingeführt:

$$\mathfrak{S}(\zeta) = (\xi^2-1)^{-\frac{m}{2}} S(\zeta). \tag{11a}$$

Das erste Glied in der Potenzreihenentwicklung von $\mathfrak{S}(\zeta)$ ist hier

$$\mathfrak{S}_l^m(\zeta) = \frac{(-\sqrt{\varepsilon})^{m+r} \xi^r}{(2m+2r+1)!!} + \cdots$$

$$(2n)!! = 2.4 \ldots 2n \quad (2n+1)!! = 1.3 \ldots (2n+1).$$

Die ebene Welle werde nunmehr als Reihe angesetzt [nach (3a)]:

$$e^{\frac{2\pi i a}{\lambda}(\xi\eta\cos\alpha + \sqrt{\xi^2-1}\sqrt{1-\eta^2}\sin\alpha\cos\varphi)} = e^{i\sqrt{\varepsilon}(\xi\eta\cos\alpha + \sqrt{\xi^2-1}\sqrt{1-\eta^2}\sin\alpha\cos\varphi)}$$

$$= \sum_{m,l} g_l^m(\alpha)\,(\xi^2-1)^{m/2}\,\mathfrak{S}_l^m(\zeta)\,\Pi_l^m(\eta) \begin{cases} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{cases}.$$

Eine Entwicklung der Exponentialfunktion zeigt zunächst, daß bei unserer Wahl der Koordinatenachsen (y-Achse parallel zur Wellenfläche) nur Potenzen von $\cos\varphi$ auftreten, die sich in Reihen nach $\cos m\varphi$ umordnen lassen: $\sin m\varphi$ tritt also nicht auf. Aus den bekannten Sätzen über die Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung folgt, daß die $\Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi$

ein vollständiges, orthogonales Funktionensystem bilden. Daraus folgt zunächst:

$$\int_{-1}^{1} d\eta \int_{0}^{2\pi} d\varphi\, e^{i\sqrt{\varepsilon}\,(\xi\eta\cos\alpha + \sqrt{\xi^2-1}\sqrt{1-\eta^2}\sin\alpha\cos\varphi)} \cdot \Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi$$
$$= (1+\delta_{0m})\,\pi\, I_l^m \cdot g_l^m(\alpha)\cdot(\xi^2-1)^{m/2}\,\mathfrak{S}_l^m(\zeta).$$

Dabei ist

$$I^m = \int_{-1}^{1} [\Pi_l^m(\eta)]^2\, d\eta,$$

δ_{0m} die bekannte δ-Funktion, und $g_l^m(\alpha)$ ist als Koeffizient der niedrigsten Potenz von ξ in der Reihenentwicklung von $\mathfrak{S}_l^m$ zu bestimmen. Nun ist

$$e^{i\sqrt{\varepsilon}\,(\xi\eta\cos\alpha + \sqrt{\xi^2-1}\sqrt{1-\eta^2}\sin\alpha\cos\varphi)}$$
$$= \sum_{s,t}\binom{s+t}{s}\frac{(-\varepsilon)^{\frac{s+t}{2}}}{(s+t)!}(\xi\eta\cos\alpha)^s(\xi^2-1)^{t/2}(1-\eta^2)^{t/2}\sin^t\alpha\cos^t\varphi,$$

ferner wird

$$\int_0^{2\pi}\cos^t\varphi\cos m\varphi\, d\varphi = 0 \text{ für } \begin{cases} m > t \\ m - t \equiv 1 \pmod 2. \end{cases}$$

Das Integral verschwindet nur dann nicht, wenn $t = m + 2v$; in diesem Falle wird

$$\int_0^{2\pi}\cos^{m+2v}\varphi\cdot\cos m\varphi\cdot d\varphi = \binom{m+2v}{v}\cdot\frac{2\pi}{2^{m+2v}},$$

also

$$\pi(1+\delta_{0m})\, I_l^m\, g_l^m(\alpha)\,(\xi^2-1)^{m/2}\,\mathfrak{S}_l^m(\zeta)$$
$$= 2\pi(\xi^2-1)^{\frac{m}{2}}\sum_s\sum_v(\xi^2-1)^v\binom{m+2v}{v}\binom{m+s+2v}{s}\frac{(-\varepsilon)^{\frac{s+m+2v}{2}}}{2^{m+2v}}\int_{-1}^{1}(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+v}\sin^{m+2v}\alpha\frac{(\xi\eta\cos\alpha)^s}{(s+m+2v)!}\Pi_l^m(\eta)\,d\eta$$
$$= 2\pi(\xi^2-1)^{\frac{m}{2}}\sum_s\sum_v\frac{(\xi^2-1)^v\,\xi^s\,(-\varepsilon)^{\frac{s+m+2v}{2}}}{(2v)!!\,(2m+2v)!!\,s!}\sin^{m+2v}\alpha\cos^s\alpha\cdot\int_{-1}^{1}\eta^s(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+v}\cdot\Pi_l^m(\eta)\,d\eta$$

Da nur der Koeffizient der niedrigsten Potenz von ξ zu bestimmen ist, kommen für s nur die Werte 0 oder 1 in Frage, also nach (6) $r = s$. Damit wird

$$I_l^m\cdot g_l^m(\alpha)\frac{(-\sqrt{\varepsilon})^{r+m}}{(2m+2r+1)!!} = \frac{2}{1+\delta_{0m}}\sum_v\frac{(-)^v(-\varepsilon)^{\frac{m+r+2v}{2}}\cos^r\alpha\sin^{m+2v}\alpha}{(2v)!!\,(2m+2v)!!}$$
$$\cdot\int_{-1}^{1}\eta^r(1-\eta^2)^{m/2+v}\cdot\Pi_l^m(\eta)\,d\eta.$$

In dem noch verbleibenden Integral

$$\int_{-1}^{1}\eta^r(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+v}\cdot \Pi_l^m(\eta)\,d\eta = \sum_{n=m+r+2t} b_n \int_{-1}^{1}\eta^r\,(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+v}\,P^m_{m+r+2t}(\eta)\,d\eta$$

haben die einzelnen Integrale den Wert[1])

$$\int_{-1}^{1}\eta^r(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+v}P^m_{m+r+2t}(\eta)\,d\eta = 2(-)^t\binom{v}{t}\frac{(2m+2v)!!\,(2m+2r+2t-1)!!}{(2m+2r+2t+2v+1)!!}\cdot \quad (13)$$

Durch Einsetzen erhält man hieraus den Entwicklungskoeffizienten

$$g_l^m(\alpha) = \frac{4\,(2m+2r+1)!!}{(1+\delta_{0\,m})\,I_l^m}(i\cos\alpha)^r\,(i\sin\alpha)^m$$

$$\cdot\sum_v \frac{(\varepsilon\sin^2\alpha)^v}{(2v)!!}\cdot\sum_t b_{m+r+2t}(-)^t\binom{v}{t}\cdot\frac{(2m+2r+2t-1)!!}{(2m+2r+2t+2v+1)!!}. \quad (14)$$

In dem für ε in Betracht kommenden Bereiche ist diese Anordnung am bequemsten, für große ε wäre jedoch eine Umordnung nach b_n vorzuziehen mit Summation über v, die den S_l^m analog gebaute Funktionen liefert. In unserem Falle können wir setzen, bis auf Größen von der Ordnung ε^2:

$$I_l^m = (b_l^m)^2\int_{-1}^{1}[P_l^m(\eta)]^2\,d\eta = \frac{2}{2l+1}\cdot\frac{(l+m)!}{(l-m)!}(b_l^m)^2.$$

Dies ergibt folgende Zahlenwerte für die Koeffizienten g:

$$g_0^0 = 1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(\frac{1}{3}+\frac{2}{135}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\cdot\frac{1}{30}+\cdots,$$

$$g_1^0 = -3i\cos\alpha\left[1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(\frac{1}{5}+\frac{3\varepsilon}{5^3\cdot 7}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\cdot\frac{1}{70}\cdots\right],$$

$$g_1^1 = -3i\sin\alpha\left[1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(\frac{1}{5}+\frac{\varepsilon}{5^3\cdot 7}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\cdot\frac{1}{70}\cdots\right],$$

$$g_2^0 = -5\left[1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(-\frac{3}{\varepsilon}+\frac{5}{21}-\frac{47\,\varepsilon}{21^3}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\left(-\frac{3}{7\varepsilon}+\frac{37}{6\cdot 7^3}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{\varepsilon^3\sin^6\alpha}{8}\left(-\frac{1}{42\,\varepsilon}\right)\right],$$

$$g_2^1 = -5\cos\alpha\sin\alpha\left[1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(\frac{1}{7}+\frac{\varepsilon}{3\cdot 7^3}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\left(\frac{1}{2\cdot 3^2\cdot 7}\right)\cdots\right],$$

$$g_2^2 = -\frac{5}{4}\sin^2\alpha\left[1+\frac{\varepsilon\sin^2\alpha}{2}\left(\frac{1}{7}+\frac{\varepsilon}{3^2\,7^3}\right)+\frac{\varepsilon^2\sin^4\alpha}{4}\left(\frac{1}{2\cdot 3^2\cdot 7}\right)\cdots\right].$$

[1]) Vgl. Anhang.

Als Grenzwerte erhält man

$$\underset{\varepsilon=0}{g_l^m(\alpha)} = (-i)^l (2l+1)(2-\delta_{0\,m}) \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos\alpha), \qquad (14a)$$

welche Werte sich auch ergeben, wenn man auf die Rayleighsche Zerlegung einer ebenen Welle das Additionstheorem der Kugelfunktionen anwendet.

Das Molekelinnere werde beschrieben durch ein Kraftfeld:

$$V = -\frac{2Ze^2}{a} \frac{\xi f(\xi) + g(\eta)}{\xi^2 - \eta^2}.$$

Bei Zugrundelegung eines derartigen Feldes ist die Schrödingersche Gleichung in elliptischen Koordinaten separierbar. Als Spezialfall enthält es das Coulombfeld der Kerne:

$$-V = \frac{e^2}{a} \frac{(Z_1+Z_2)\xi + (Z_2-Z_1)\eta}{\xi^2-\eta^2} = e^2\left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2}\right).$$

Ein dermaßen separierbares Feld ist aber immer noch zu allgemein, denn die Bedingung $\xi f(\xi) + g(\eta) = 0$ liefert kein Ellipsoid als Rand. Die Behandlung der Gleichung in Analogie zum Atom ist aber nur möglich, wenn ein „Rand" $\xi = \xi_0$ existiert. Die Funktionen $\Pi_l^m(\eta)$ stimmen dann innen und außen überein, ebenso die Separationskonstanten $\varkappa$. Das Potential sei nunmehr so gewählt, daß

$$\left.\begin{aligned} -V &= \frac{2Ze^2}{a} \frac{\xi f(\xi)}{\xi^2-\eta^2} \quad \text{für } \xi \leqslant \xi_0, \\ -V &= 0 \qquad\qquad\quad \text{„ } \xi \geqslant \xi_0 \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

gilt, mithin $f(\xi_0) = 0$ und $g(\eta) = 0$.

Die Lösung im Außenraume ist zusammenzusetzen aus den beiden linear unabhängigen Lösungen $S(\zeta)$ und $C(\zeta)$. Wegen der Orthogonalität der $\Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi$ kann man den Anschluß für alle Ordnungen l und m einzeln vornehmen. Es wird also (n steht für m und l):

$$\left.\begin{aligned} \psi_n(\xi_0) &= a_n S_n(\zeta_0) + b_n C_n(\zeta_0), \\ \psi_n'(\xi_0) &= \frac{d}{d\xi}[a_n S_n(\zeta) + b_n C_n(\zeta)]_{\zeta_0 = \zeta_0\sqrt{\varepsilon}}. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Daraus folgt

$$\frac{b_n}{a_n} = \operatorname{tg}\delta_n = \frac{S_n\psi' - \psi\frac{dS_n}{d\xi}}{\psi\frac{dC_n}{d\xi} - \psi' C_n} = \frac{S_n\frac{\psi'}{\psi} - \frac{dS_n}{d\xi}}{\frac{dC_n}{d\xi} - C_n\cdot\frac{\psi'}{\psi}}.$$

Es ist also für die Berechnung von $\operatorname{tg}\delta$ nur die Kenntnis von ψ'/ψ an der Stelle ξ_0 erforderlich. Zunächst ist das Verhalten des Ausdruckes $aS(\zeta) + bC(\zeta)$ in großer Entfernung von den streuenden Zentren zu untersuchen. Der Faktor $\left(1 - \frac{1}{\xi^2}\right)^{m/2}$ besitzt den Grenzwert 1, für den Rest ist das asymptotische Verhalten nach (9a):

$$S_l \sim \frac{1}{\zeta} \sin\left(\zeta + \frac{l\pi}{2}\right),$$

$$C_l \sim \frac{1}{\zeta} \cos\left(\zeta + \frac{l\pi}{2}\right).$$

Mit $\varrho = \sqrt{a^2 + b^2}$ wird also

$$a_l^m S_l^m(\zeta) + b_l^m C_l^m(\zeta) \sim \varrho_l^m \cdot \frac{1}{\zeta} \sin\left(\zeta + \delta_l^m + \frac{l\pi}{2}\right). \tag{17}$$

Statt der $S_l^m(\zeta)$, die bei der Analyse der ebenen Welle auftraten, erhält man jetzt Funktionen S, deren Argument eine „Phasenverschiebung" δ_l^m erlitten hat. Schreibt man statt dieser die ebene Welle hin und eine auslaufende Kugelwelle, so ist deren Koeffizient die Amplitude der Streuwelle

$$a\,S + b\,C = g\,S + d\,(C - i\,S) = g\,S + d\,E^-(\zeta),$$

$$\frac{b}{a} = \operatorname{tg}\delta = \frac{d}{g - i\,d},$$

$$d = \frac{d\operatorname{tg}\delta}{1 + i\operatorname{tg}\delta} = g\sin\delta\, e^{-i\delta}.$$

Die Intensität der auslaufenden Welle ergibt schließlich die Streuung

$$F(\alpha,\beta,\varphi) = \lim_{r\to\infty} r^2 \sum_{n,n'} d_n\, \psi_n(\xi,\eta,\varphi)\cdot \overline{d_{n'}}\, \overline{\psi}_{n'}(\xi,\eta,\varphi) = \lim \sum_{l,l'} r^2\, E_l^-(\zeta)\cdot E_{l'}^+(\zeta)$$

$$\cdot \sum_{m=0}^{m\cdot l} \sum_{m'=0}^{l'} \cdots g_l^m(\alpha)\cdot g_{l'}^{m'}(\alpha) \sin\delta_l^m \sin\delta_{l'}^{m'}\, e^{-i\delta_l^m + i\delta_{l'}^{m'}}\, \Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi\, \Pi_{l'}^{m'}(\eta)\cos m'\varphi, \tag{18}$$

wobei wegen (9a):

$$\lim_{r\to\infty} r^2\, E_l^-(\zeta)\, E_{l'}^+(\zeta) = \frac{r^2}{\zeta^2}\, e^{i(l'-l)\frac{\pi}{2}} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 i^{l'-l}.$$

Der Koeffizient $g_l^m(\alpha)$ enthält jetzt noch den Faktor $(-i)^l$; ich setze daher $G_l^m = i^l g_l^m$, wo nunmehr G_l^m reell ist. Somit wird endlich

$$F(\alpha,\beta,\varphi)$$

$$= \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum_{l,l'} (-)^{l+l'} \sum_{m,m'=0}^{l,l'} G_l^m(\alpha)\, G_{l'}^{m'}(\alpha) \sin\delta_l^m \sin\delta_{l'}^{m'} \cos(\delta_l^m - \delta_{l'}^{m'})$$

$$\cdot \Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi \cdot \Pi_{l'}^{m'}(\eta)\cos m'\varphi. \tag{18a}$$

Dabei bedeutet α den Einfallswinkel, $\beta = \arccos \eta$ den Ausfallswinkel gegen die Molekelachse. Den experimentell definierten Wirkungsquerschnitt erhält man, wenn man obigen Ausdruck mit der Zahl N_1 der Moleküle im Kubikzentimeter bei 1 mm Hg und 0° C multipliziert, außerdem über sämtliche möglichen Stellungen der Molekelachse mittelt. $F(\alpha, \beta, \varphi)$ ist eine Summe von Produkten aus zwei wesentlich verschiedenen Faktoren, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} &1.\ \text{den Richtungsgliedern}\\ &\mathfrak{R}_{l\,l'}^{m\,m'}(\alpha,\beta,\varphi) = G_l^m(\alpha)\,G_{l'}^{m'}(\alpha)\,\Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi\cdot\Pi_{l'}^{m'}(\eta)\cos m'\varphi,\\ &2.\ \text{den Teilquerschnitten}\\ &q_{l\,l'}^{m\,m'} = N_1\cdot\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2(-)^{l+l'}\sin\delta_l^m\sin\delta_{l'}^{m'}\cos(\delta_l^m-\delta_{l'}^{m'}). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Die Gesamtstreuung erhält man endlich, wenn man noch über sämtliche Beobachtungsrichtungen mittelt. In diesem Falle kann man bequemer erst über φ und η, dann über α integrieren, es fallen dann die Glieder mit $m \neq m'$ und $l \neq l'$ heraus. Führt man die Mittelung nur in nullter Näherung durch (vgl. III), so erhält man

$$\text{W. Q.} = 4\pi N_1\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2\sum_{m\leqq l}(2-\delta_{0\,m})\sin^2\delta_l^m. \quad (20)$$

Analog wie beim Atom treten auch beim Molekül in der Gesamtstreuung nur „ungemischte" Glieder auf.

III. Die Richtungsglieder. Die Glieder $\mathfrak{R}(\alpha\beta\varphi)$ hängen nur implizit von dem Winkel ϑ des einfallenden Strahles gegen die Beobachtungsrichtung ab. Um über sämtliche Lagen der Molekel zu mitteln, werde bei festem Winkel ϑ die Achse in sämtliche Stellungen α gegen den einfallenden Strahl gedreht. Bei festem α kann die Einfallsebene mit der Strahlebene noch einen Winkel ω einschließen. Es gelten also folgende Beziehungen:

$$\eta = \cos\beta = \cos\alpha\cos\vartheta + \sin\alpha\sin\vartheta\cos\omega,$$
$$\sqrt{1-\eta^2}\sin\varphi = \sin\beta\sin\varphi = \sin\vartheta\sin\omega,$$
$$\cos\varphi = \frac{\sin\alpha\cos\vartheta - \cos\alpha\sin\vartheta\cos\omega}{\sqrt{1-\eta^2}},$$

$\cos m\varphi$ enthält den Faktor $(1-\eta^2)^{-\frac{m}{2}}$, $\Pi_l^m(\eta)$ dagegen $(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}}$, das Produkt also nur rationale Ausdrücke in $\sin\alpha$, $\cos\alpha$, $\sin\omega$ und $\cos\omega$.

Gesucht wird jetzt der Mittelwert $R(\vartheta)$, der außer von ϑ nur noch von dem Energieparameter ε abhängt:

$$R_{l\,l'}^{m\,m'}(\vartheta) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\pi} \sin\alpha\, d\alpha \cdot \Re_{l\,l'}^{m\,m'}(\alpha, \beta, \varphi).$$

Da sich ein allgemeiner Ausdruck für Integrale dieser Art nicht ermitteln ließ, wurde die Integration für die wichtigsten Spezialfälle bis zur zweiten Näherung durchgeführt, für $m = 2$, also Glieder, welche sicher nur mit kleiner Amplitude auftreten (vgl. die spätere Diskussion von $q_{l\,l'}^{m\,m'}$) nur in der nullten Näherung. Das Rechenverfahren ist recht unübersichtlich, es soll daher im folgenden nur skizziert werden. Zunächst werden die Glieder zusammengefaßt, die α explizit enthalten, und in eine Reihe umgeordnet:

$$G_l^m(\alpha)\, G_{l'}^{m'}(\alpha) = \cos^{r+r'}\alpha \sin^{m+m'}\alpha \cdot \sum_n c_n \left(\frac{\varepsilon \sin^2\alpha}{2}\right)^n.$$

$\Pi_l^{(m)}(\eta) = (1-\eta^2)^{-\frac{m}{2}} \Pi_l^m(\eta)$ hat als Reihenentwicklung die Gestalt

$$\Pi_l^{(m)}(\eta) = \sum_n b_n P_n^{(m)}(\eta) = \sum_t \beta_t P_t(\eta),$$

wobei

$$P_l^{(m)}(\eta) = \frac{d^m}{d\eta^m} P_l(\eta)$$

bedeutet. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} P_l^{(1)}(\eta) &= (2l-1)\, P_{l-1} + P_{l-2}^{(1)} \\ &= (2l-1)\, P_{l-1} + (2l-5)\, P_{l-3} + P_{l-4}^{(1)} \text{ usw.} \\ &= \sum_r (2l-4r-1)\, P_{l-2r-1}. \end{aligned}$$

Das Produkt zweier Légendrescher Polynome kann man wiederum als Reihe nach einfachen Légendreschen Polynomen hinschreiben und auf diese endlich das Additionstheorem der Kugelfunktionen anwenden:

$$P_n(\eta) = P_n(\cos\alpha)\, P_n(\cos\vartheta) + 2\sum_{m=1}^{n} \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\alpha)\, P_n^m(\cos\vartheta) \cos m\omega.$$

Es bleiben zum Schluß nur noch Integrale von der Form (13) zu berechnen, die multipliziert sind mit Ausdrücken wie $\cos^n\vartheta \sin^m\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta)$, die mit Hilfe der Formeln

$$(2l+1)\cos\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta) = (l-m+1)\, P_{l+1}^m + (l+m)\, P_{l-1}^m$$

$$(2l+1)\sin\vartheta\, P_l^m(\cos\vartheta) = -(l-m+1)(l-m+2)\, P_{l+1}^{m-1} + (l+m)(l+m-1)\, P_{l-1}^{m-1}$$

auf gewöhnliche Kugelfunktionen mit dem Nebenindex $m = 0$ zurückgeführt werden können. Da im separierbaren Modell die Zahlen l und m die Zustände eines einzelnen Elektrons beschreiben, sind in der folgenden

Tabelle die Zahlen $l = 0, 1, 2, \ldots$ durch $s, p, d \ldots$, die Zahlen $m = 0, 1, 2, \ldots$ durch die Symbole $\sigma, \pi, \delta, \ldots$ ersetzt. Es bedeutet also z. B.

$$R_{p\sigma, d\delta} = R^{0\,2}_{1\,2} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi} d\omega \int_0^{\pi} \sin\alpha\, d\alpha\, \Re^{0\,2}_{1\,2}(\alpha, \beta, \varphi).$$

[Die mit *) bezeichneten Richtungsglieder wurden nur in nullter Näherung berechnet. Statt $P_n(\cos\vartheta)$ wurde kurz $P_n(\vartheta)$ geschrieben.]

$$R_{s\sigma, s\sigma} = (1 + 0{,}1111\,\varepsilon + 0{,}0312\,\varepsilon^2)\,P_0(\vartheta) + 0{,}0099\,\varepsilon^2\,P_2(\vartheta),$$
$$R_{s\sigma, p\sigma} = (1 + 0{,}0623\,\varepsilon + 0{,}0035\,\varepsilon^2)\,P_1(\vartheta) + 0{,}0010\,\varepsilon^2\,P_3(\vartheta),$$
$$R_{s\sigma, p\pi} = (2 + 0{,}515\,\varepsilon + 0{,}0186\,\varepsilon^2)\,P_1(\vartheta) + 0{,}0065\,\varepsilon^2\,P_3(\vartheta),$$
$$R_{s\sigma, d\sigma} = (1 + 0{,}0817\,\varepsilon + 0{,}0113\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + 0{,}0007\,\varepsilon^2\,P_4(\vartheta),$$
$$R_{s\sigma, d\pi} = (2 + 0{,}260\,\varepsilon - 0{,}0027\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + 0{,}0062\,\varepsilon^2\,P_4(\vartheta),$$
$$*)\ R_{s\sigma, d\delta} = (2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots)\,P_2(\vartheta) \qquad (\varepsilon^2)\,P_4(\vartheta).$$

$$R_{p\sigma, p\sigma} = (1 + 0{,}0800\,\varepsilon + 0{,}0060\,\varepsilon^2)\,P_0 + (\tfrac{4}{5} - 0{,}0183\,\varepsilon - 0{,}0008\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + 0{,}0004\,\varepsilon^2\,P_4(\vartheta),$$
$$R_{p\sigma, p\pi} = (\tfrac{6}{5} - 0{,}1440\,\varepsilon + 0{,}0091\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + 0{,}0026\,\varepsilon^2\,P_4(\vartheta),$$
$$R_{p\sigma, d\sigma} = (\tfrac{4}{5} + 0{,}1142\,\varepsilon + 0{,}0132\,\varepsilon^2)P_1(\vartheta) + (\tfrac{27}{35} - 0{,}0228\,\varepsilon - 0{,}0093\,\varepsilon^2)P_3(\vartheta) + 0{,}0015\,\varepsilon^2\,P_5(\vartheta)$$
$$R_{p\sigma, d\pi} = (\tfrac{6}{5} + 0{,}1382\,\varepsilon + 0{,}0078\,\varepsilon^2)\,P_1(\vartheta) + (\tfrac{48}{35} + 0{,}0402\,\varepsilon + 0{,}0011\,\varepsilon^2)P_3(\vartheta) + 0{,}0023\,\varepsilon^2\,P_5(\vartheta),$$
$$*)\ R_{p\sigma, d\delta} = (\tfrac{6}{7} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots)\,P_3(\vartheta).$$

$$R_{p\pi, p\pi} = (2 + 0{,}3200\,\varepsilon + 0{,}0172\,\varepsilon^2)P_0(\vartheta) + (\tfrac{14}{5} + 0{,}558\,\varepsilon + 0{,}0086\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + 0{,}0037\,\varepsilon^2\,P_4(\vartheta),$$
$$R_{p\pi, d\sigma} = (\tfrac{3}{5} - 0{,}0158\,\varepsilon - 0{,}0002\,\varepsilon^2)\,P_1(\vartheta) + (\tfrac{26}{35} + 0{,}1178\,\varepsilon + 0{,}0211\,\varepsilon^2)P_3(\vartheta) + 0{,}0017\,\varepsilon^2\,P_5(\vartheta),$$
$$R_{p\pi, d\pi} = (\tfrac{6}{5} + 0{,}0901\,\varepsilon + 0{,}0061\,\varepsilon^2)\,P_1(\vartheta) + (\tfrac{78}{35} + 0{,}0050\,\varepsilon + 0{,}0092\,\varepsilon^2)P_3(\vartheta) + 0{,}0230\,\varepsilon^2\,P_5(\vartheta),$$
$$*)\ R_{p\pi, d\delta} = (\tfrac{12}{7} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots)\,P_1(\vartheta) + (\tfrac{96}{35} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots)P_3(\vartheta)$$

$$R_{d\sigma, d\sigma} = (1 + 0{,}0045\,\varepsilon + 0{,}0635\,\varepsilon^2)\,P_0(\vartheta) + (\tfrac{20}{49} + 0{,}1323\,\varepsilon + 0{,}0122\,\varepsilon^2)\,P_2(\vartheta) + (\tfrac{36}{49} - 0{,}0330\,\varepsilon \ldots\ldots)\,P_4(\vartheta) + 0{,}0010\,\varepsilon^2\,P_6(\vartheta),$$
$$R_{d\sigma, d\pi} = (\tfrac{10}{49} + 0{,}2495\,\varepsilon + 0{,}0393\,\varepsilon^2)P_2(\vartheta) + (\tfrac{60}{49} - 0{,}1823\,\varepsilon - 0{,}0084\,\varepsilon^2)\,P_4(\vartheta) + 0{,}0007\,\varepsilon^2\,P_6(\vartheta),$$
$$*)\ R_{d\sigma, d\delta} = (\tfrac{40}{49} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots)\,P_2(\vartheta) + (\tfrac{30}{49} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots)\,P_4(\vartheta)$$

$$R_{d\pi, d\pi} = (2 + 0{,}1633\,\varepsilon + 0{,}0131\,\varepsilon^2)\,P_0(\vartheta) + (\tfrac{10}{7} + 0{,}1168\,\varepsilon + 0{,}0155\,\varepsilon^2)P_2(\vartheta) + (\tfrac{16}{7} + 0{,}3339\,\varepsilon + 0{,}0045\,\varepsilon^2)\,P_4(\vartheta) + 0{,}0009\,\varepsilon^2\,P_6(\vartheta),$$
$$*)\ R_{d\pi, d\delta} = \tfrac{60}{49}\,P_2(\vartheta) + \tfrac{80}{49}\,P_4(\vartheta),$$
$$*)\ R_{d\delta, d\delta} = 2\,P_0(\vartheta) + \tfrac{40}{49}\,P_2(\vartheta) + \tfrac{142}{49}\,P_4(\vartheta).$$

Für $\varepsilon = 0$ gilt ein Summensatz, den man zur Kontrolle der nullten Näherung verwerten kann. Nach (14a) ist nämlich in diesem Falle:

$$\sum_{m=0}^{l}\sum_{m'=0}^{l'} \mathfrak{R}_{ll'}^{m\,m'}(\alpha,\beta,\varphi)$$

$$= \sum_{m=0}^{l}(2l+1)(2-\delta_{0\,m})\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^m(\cos\alpha)\,P_l^m(\cos\beta)\cos m\varphi\cdot\sum' \quad \text{(analoger Ausdruck)}$$

$$= (2l+1)\,P_l(\cos\alpha\cos\beta+\sin\alpha\sin\beta\cos\varphi)$$
$$\cdot(2l'+1)\,P_{l'}(\cos\alpha\cos\beta+\sin\alpha\sin\beta\cos\varphi)$$

$$= (2l+1)(2l'+1)\,P_l(\cos\vartheta)\,P_{l'}(\cos\vartheta).$$

Da dieser Ausdruck unabhängig ist von α und ω, muß er gleich der Summe der Mittelwerte sein:

$$\sum_{m}\sum_{m'}\mathfrak{R}_{ll'}^{m\,m'}(\alpha,\beta,\varphi) = \sum_{m=0}^{l}\sum_{m'=0}^{l'}\frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\omega\int_0^{\pi}\sin\alpha\,d\alpha\,\mathfrak{R}_{ll'}^{m\,m'}(\alpha,\beta,\varphi).$$

Über die Richtungsglieder $R_{ll'}^{m\,m'}(\vartheta)$ läßt sich noch folgendes aussagen: Ihre Reihendarstellung geht in nullter Näherung von $P_{|l-l'|},\ldots,P_{|l-l'+2l|}$ bis $P_{l+l'}$. Dabei fällt P_0 aus, wenn $m \neq m'$ ist. Abweichend vom kugelsymmetrischen Falle, wo für $l = l' = 1$ z. B. gilt $\left[P_1\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]^2 = 0$, erhalten wir hier:

$$R_{p\sigma,\,p\sigma}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0{,}600 + 0{,}089\,\varepsilon,$$

$$R_{p\sigma,\,p\pi}\left(\frac{\pi}{2}\right) = -0{,}600 + 0{,}072\,\varepsilon,$$

$$R_{p\pi,\,p\pi}\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0{,}600 + 0{,}040\,\varepsilon.$$

Wenn also nicht zufällig $\delta_1^0 = \delta_1'$ ist, sind also auch bei einer Ablenkung $\vartheta = \pi/2$ noch Streuglieder erster Ordnung beteiligt. Aus den berechneten Mittelwerten ergibt sich ferner, daß in dem zu betrachtenden Energieintervall die Abhängigkeit von ε sehr schwach ist, so daß man sie fast vernachlässigen kann.

IV. Die Teilquerschnitte. Die Abhängigkeit von den ε steckt im wesentlichen in den „Teilquerschnitten" $q_{ll'}^{m\,m'}(\varepsilon)$, die ihrerseits zwei wesentliche Bestimmungsstücke haben, nämlich den Faktor

$$N_1\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 = \frac{N_1}{4\pi^2}\cdot\frac{h^2}{2mE},$$

der mit $\varepsilon \to 0$ ins Unendliche anwächst, und den Faktor

$$\sin \delta_l^m \sin \delta_{l'}^{m'} \cos (\delta_l^m - \delta_{l'}^{m'}),$$

der höchstens den Wert 1 annehmen kann. Übersichtlich wird dieser Zusammenhang erst in der Gesamtstreuung, die daher jetzt untersucht werden soll. Es wird hier

$$q_l^m = N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sin^2 \delta_l^m = a^2 N_1 \frac{\sin^2 \delta_l^m}{\varepsilon}.$$

Ein Minimum liegt an der Stelle, wo $\delta_l^m = k\pi$ wird ($k = 0, 1, 2, \ldots$), also $\operatorname{tg} \delta_l^m = 0$. Dieser Fall tritt dann ein, wenn in (17) der Zähler verschwindet, also

$$\frac{d \log \psi}{d \xi} = \frac{d}{d \xi} [\log S_l^m (\zeta)]_{\zeta_0 = \xi_0 \sqrt{\varepsilon}} \tag{21 a}$$

wird. (Beim Atom gilt analog

$$\frac{d \log \psi}{d r} = \frac{d}{d r} \left[\log s_l \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)\right] \approx \frac{l}{r}.)$$

Für kleine Werte von ε bedeutet dies wegen (12):

$$\frac{\psi'}{\psi} \approx \frac{d}{d \xi} [\log P_l^m (\xi)]_{\xi = \xi_0}.$$

Der Ausdruck rechter Hand ist sicher positiv für $l \neq 0$ (wegen $\xi_0 > 1$); für $l = 0$ muß ψ' verschwinden. Das bedeutet anschaulich, daß ein Bauch der Eigenfunktion noch außerhalb des Randes oder gerade am Rande (bei $l = 0$) liegt, und daß man nur wenig positive Energie zuzuführen braucht, um den durch m und l beschriebenen Quantenzustand ins Innere der Molekel (bzw. des Atoms) einrücken zu lassen. Ein Streumaximum andererseits wird in der Gegend liegen, wo $\sin \delta_l^m = 1$ wird, also $\operatorname{tg} \delta_l^m = \infty$ und demnach der Nenner in (17) verschwindet. Dies ist dann der Fall, wenn

$$\frac{\psi'}{\psi} = \frac{d}{d \xi} [\log C_l^m (\zeta)]_{\zeta_0 = \xi_0 \sqrt{\varepsilon}} \approx \frac{d}{d \xi} \log Q_l^m (\xi)_{\xi = \xi_0} \tag{21 b}$$

für das Atom

$$\frac{d \log \psi}{d r} = \frac{d}{d r} \left[\log c_l \left(\frac{2\pi r}{\lambda}\right)\right] \approx -\frac{l+1}{r}.$$

Diese Bedingung sagt aus, daß ψ'/ψ negativ sein, also der zugehörige Elektronenzustand bereits dem Innern des Atoms oder der Molekel so weit einverleibt sein muß, daß bei geringer Energiezufuhr ein Knoten der Eigen-

funktion einrückt. Den weiteren Verlauf von $\operatorname{tg}\delta_l^m$ erfaßt man angenähert mit der Beziehung [wegen (12)]:

$$\operatorname{tg}\delta_l^m \approx \varepsilon^{\frac{2l+1}{2}} \cdot \frac{P_l^m(\xi)\cdot\psi' - \psi\frac{d}{d\xi}P_l^m(\xi)}{\psi\frac{d}{d\xi}Q_l^m(\xi) - \psi' Q_l^m(\xi)} = \varepsilon^{\frac{2l+1}{2}} f_l^m(\varepsilon, \xi_0). \qquad (22)$$

Als Interpolationsformel ist diese Beziehung sicher brauchbar bis zur ersten Nullstelle von $\cos\xi\sqrt{\varepsilon}$, woraus dann folgt $\xi_0\sqrt{\varepsilon} < \pi/2$: $\sqrt{\varepsilon} < \pi/2\,\xi_0$. (Diese Bedingung ist für das später behandelte N_2-Modell bis etwa zum Streumaximum erfüllt.) Für q_l^m ergibt sich dann folgendes Verhalten:

$$q_l^m = a^2 N_1 \frac{\sin^2\delta_l^m}{\varepsilon} = a^2 N_1 \varepsilon^{2l} \cdot \frac{[f_l^m(\varepsilon, \xi_0)]^2}{1+\varepsilon^{2l+1}[f_l^m(\varepsilon, \xi_0)]^2}.$$

Für $\varepsilon = 0$ verschwinden jetzt alle Teilquerschnitte, ausgenommen q_0, das dem Grenzwerte

$$q_0(\varepsilon = 0) = a^2 N_1 \left[\frac{\psi'(\xi_0)}{\frac{\psi(\xi_0)}{\xi_0^2-1} - \psi'(\xi_0)\log\sqrt{\frac{\xi_0-1}{\xi_0+1}}}\right]$$

zustrebt. In der Gesamtstreuung treten die Glieder q_l^m noch mit einem Gewichtsfaktor auf, der sich bei Mittelung über den Raum ergibt, und zwar ist nach (20) angenähert

$$\text{W. Q.}_{\text{Mol}} = 4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum_{m,\,l} (2-\delta_{0\,m}) \sin^2\delta_l^m = 4\pi N_1 \sum_{m,\,l} (2-\delta_{0\,m})\, q_l^m.$$

(Beim Atom sind bei gegebenem l die m-Werte nicht unterschieden, dort gilt

$$\text{W. Q.}_{\text{Atom}} = 4\pi N_1 \sum_l (2l+1)\, q_l.$$

V. Diskussion des empirischen Materials. Es soll nun gezeigt werden, wie sich die rechnerischen Resultate bei der Deutung empirischer Streukurven verwerten lassen. Ein Minimum bei kleinen ε wird man zunächst dort erwarten, wo abgeschlossene Schalen vorliegen; wo also neue s- bzw. σ-Bahnen vor dem Eindringen stehen. Bei Atomen kommen hierfür die Edelgase und die Erdalkalien sowie ihre Homologen Mg, Zn, Cd, Hg in Betracht, unter den symmetrischen Molekülen vorläufig nur H_2 und N_2. Beteiligt am Streumaximum werden diejenigen Quantenzustände sein, die entweder soeben gebunden sind oder bei geringer Energiezufuhr einrücken werden. Bei den Edelgasen schon gebunden sind die p-Zustände, vor dem Einrücken die d-Bahnen; bei Mg, Cd, Zn, Hg sind gerade die

p-Bahnen vor dem Einrücken. Betrachten wir jetzt die Formel für den gesamten Wirkungsquerschnitt:

$$\text{W. Q.} = 4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l = g \cdot 4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2, \quad (20a)$$

so gibt der Gewichtsfaktor $g = \sum (2l+1) \sin^2 \delta_l$ an, wieviele Streuordnungen sich in der Gesamtstreuung unterbringen lassen. Das kann man folgendermaßen einsehen: $\sin^2 \delta_l$ hat im Höchstfalle den Wert 1, und der Teilquerschnitt q_l hat sein Maximum nahe dem Energiewerte, für den $\delta_l = \pi/2$ wird (mathematisch ist der Zusammenhang weit komplizierter). Berechnet man jetzt an der Stelle eines Maximums der Gesamtstreuung den Faktor g, so hat man einen ungefähren Anhalt für die Ordnungen l der Teilquerschnitte q_l, die an der Streuung beteiligt sind. $g = 6$ kann man nicht erhalten mit $l = 0$ und $l = 1$, denn diese würden im Maximum den Faktor 4 liefern. Eine sichere Entscheidung ist in den Fällen möglich, wo Messungen über die Winkelabhängigkeit vorliegen. Der andere, lediglich von der Energie abhängige Faktor in der Gesamtstreuung ist $4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2$, er hat den Wert $\frac{167}{\text{Volt}}$, wenn die Energie in Volt gemessen wurde. Bei den Edelgasen erhält man hiernach folgende Werte[1]):

	$\sqrt{\text{Volt}}$	W. Q.	g
Ar . . .	3,5	80	5,9
Kr . . .	3,2	95	5,8
X . . .	2,5	140	5,2

Aus diesen Werten für den Faktor g geht hervor, daß die Ordnungen $l = 0, 1, 2$ an der Streuung beteiligt sind. Für den Querschnitt bei senkrechter Ablenkung gilt:

$$F\left(\frac{\pi}{2}\right) = q_{00} - 2 \cdot \frac{5}{2} q_{02} + \frac{25}{4} q_{22} = g' \cdot \frac{13{,}3}{\text{Volt}}.$$

Aus den Werten von Brüche ergibt sich dann folgende Tabelle:

	$\sqrt{\text{Volt}}$	W. Q.	g'
Ar . . .	2,7	1	0,55
Kr . . .	2,4	2	0,86
X . . .	—	—	—

[1]) E. Brüche, Ergebnisse d. exakten Naturw. VIII, S. 185, 1929.

Wären sowohl δ_0 als auch $\delta_2 = \pi/2$, so müßte $g' = 2{,}25$ sein; der niedrigere Wert spricht dafür, daß für das Maximum der Gesamtstreuung vor allem die Streuung erster Ordnung verantwortlich zu machen ist. Typisch für die Überlagerung mehrerer Ordnungen ist das „Abrutschen" des Maximums nach geringeren Geschwindigkeiten bei Beobachtung des „Ablenkungsquerschnittes". Von anderen atomaren Gasen sind nur die Dämpfe von Zn, Cd und Hg so weit untersucht, daß die Lage der Maxima bekannt ist. Brode fand hierfür folgende Werte[1]):

	$\sqrt{\text{Volt}}$	W. Q.	g
Zn . . .	1,0	500	3,0
Cd . . .	0,9	800	3,9

Die Werte von g sprechen für Streuung erster Ordnung, was mit unseren Vorbetrachtungen gut übereinstimmt, nämlich daß gerade p-Elektronen eindringen. Bei Beobachtungen der senkrechten Ablenkung dürfte daher

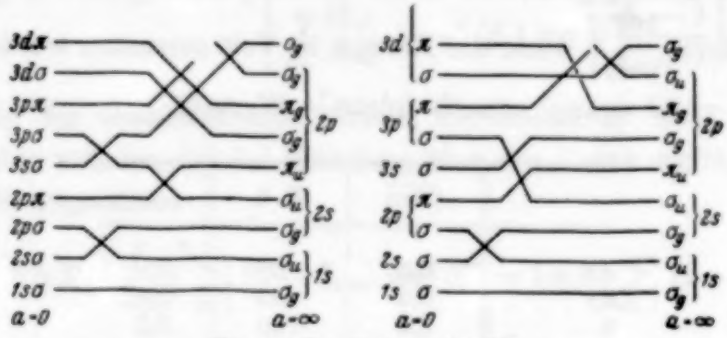


Fig. 1. Termschema für N_2.
a) separierbar, nach Weizel[2]); b) nicht separierbar, nach Hund[3]).

dieses Maximum entweder gänzlich verschwinden oder aber — wie bei den Edelgasen — „abrutschen".

(Leider stößt eine experimentelle Bestätigung dieser Erwartung auf hohe Schwierigkeiten.)

Bei den Molekeln sind die Aussagen, die aus der Kurvenhöhe folgen, nicht so weitreichend. Es ist hier

$$\text{W. Q.} = 4\pi N_1 \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \sum (2 - \delta_{0\,m}) \sin^2 \delta_l^m = \frac{167}{\text{Volt}} \cdot g. \qquad (20)$$

[1]) R. B. Brode, Phys. Rev. **35**, 504, 1930.
[2]) W. Weizel, ZS. f. Phys. **59**, 322, 1929.
[3]) F. Hund, ebenda **63**, 728, 1930.

Der Faktor g läßt allenfalls eine Entscheidung zwischen $m = 0$ (σ-Streuung) und $m \neq 0$ (π, δ usw.) zu. Die Winkelabhängigkeit führt uns etwas weiter und läßt wiederum gewisse Rückschlüsse auf die eindringenden Quantenbahnen zu. Das verwendete separierbare Feld fälscht natürlich die Ergebnisse überall dort, wo Überschneidungen von Termen gleicher Symmetrie auftreten. Bei N_2 ist dies für die Zustände $3s\sigma$ und $3d\sigma$ der Fall. Zum Vergleich sei der Verlauf beider Termschemata für verschiedene Kernabstände angegeben (Fig. 1).

Für H_2 werden an der Streuung in erster Linie die Zustände $2s\sigma$ und $2p\sigma$, für N_2 im separierbaren Falle $3s\sigma$ bzw. $3d\sigma$ und $3p\sigma$ sowie $3p\pi$ beteiligt sein. δ-Zustände können sicher vernachlässigt werden, wie das schon in III. betont wurde. Die Experimente liefern folgendes Material[1]):

	$\sqrt{\text{Volt}}$	W. Q.	g
H_2 . . .	1,7	56	0,97
N_2 . . .	1,6	96	1,47

Bei H_2 kommen sicher nur σ-Zustände in Frage, und bei N_2 spricht die Schärfe des Maximums dafür, daß *ein* Phasensprung δ_l^m den Wert $\pi/2$ überschreitet — zum Vergleich sei auf die Teilquerschnitte der Edelgase bei Holtsmark (l. c.) hingewiesen, wo $\pi/2$ nicht überschritten wird und die Maxima infolgedessen weit flacher ausfallen. $m \neq 0$ würde aber jetzt den Wert $g \geqslant 2$ liefern, also kann das Maximum nur von σ-Streuungen herrühren. Die Messungen der Winkelverteilung bei CO durch Raumsauer und Kollath[2]) sprechen für eine p-Streuung, da eine d-Streuung zwei Minima der Intensität bei etwa 55 und 125° aufweisen müßte. Bei N_2 ist das gleiche Verhalten zu erwarten, da seine äußere Elektronenhülle der von CO ähnelt. $3d\sigma$ kann also nur mit einem geringen Beitrage beteiligt sein.

Die von obigen Autoren betonte Bevorzugung der Rückwärtsstreuung bei kleinen Geschwindigkeiten läßt sich qualitativ folgendermaßen verstehen: Maßgebend für diese Erscheinung sind sicher die „gemischten" Streuglieder

$$(-)^{l+l'} \sin \delta_l^m \sin \delta_{l'}^{m'} \cos (\delta_l^m - \delta_{l'}^{m'}) \, R_{ll'}^{m\,m'} (\vartheta)$$

und von diesen wiederum nur die ungeraden [für die also $R(\pi - \vartheta) = -R(\vartheta)$ gilt]. Für die Energie Null ist die Phasenverschiebung gleich π mal Zahl der ξ-Knoten (oder der r-Knoten im Atom). Sei n die zugehörige

[1]) E. Brüche, l. c.
[2]) C. Ramsauer u. R. Kollath, Ann. d. Phys. **12**, 529, 1932.

Hauptquantenzahl, so gilt $\delta_l^m(0) = \pi(n-l-1)$. Im Grenzfalle unendlicher Energie hingegen wird δ_l^m verschwinden, denn dann wird der Einfluß des Feldes beliebig klein. δ_l^m nimmt also von einem Vielfachen von π ab bis zum Werte Null. Daraus geht hervor, daß bei hinreichend kleiner Energie $\sin\delta_l^m \sin\delta_{l'}^{m'} \cos(\delta_l^m - \delta_{l'}^{m'})$ stets positiv ausfällt. Wegen des Faktors $(-)^{l+l'}$ bedeutet dies eine *Bevorzugung der Streuung nach rückwärts*. Soweit also die Theorie anwendbar ist, muß (auch bei Atomen) bei kleinen Geschwindigkeiten die Streuung nach rückwärts überwiegen.

VI. Numerische Rechnung. Es soll nun untersucht werden, wieweit sich die in IV. gewonnenen qualitativen Resultate nach der in II. angegebenen Methode quantitativ herleiten lassen. Als günstigstes Beispiel bietet sich N_2 dar, welches wegen seiner abgeschlossenen Schale schwer anzuregen ist. Ferner ist der Grundzustand ein Singulett, so daß der Austausch vernachlässigt werden kann. Die Ladung der Kerne ist jeweils 7, ihr Abstand nach den Messungen von Rasetti[1]) $2a = 1{,}1$ Å. Dann ist die Energie in ε umzurechnen nach der Formel

$$\varepsilon = \left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)^2 = 0{,}08\,(\text{Voltzahl}).$$

Das Potential sei nach (15a) gewählt:

$$V = -\frac{Ze^2}{a}\frac{\xi f(\xi)}{\xi^2-\eta^2}. \tag{23}$$

$f(\xi)$ ist hierbei eine Abschirmungsfunktion, die für $\xi = 1$ den Wert 1 haben und für $\xi = \xi_0$ verschwinden soll. Zunächst werde die Ladungsverteilung in einem derartigen Felde untersucht. Das Volumenelement ist

$$d\tau = dx\,dy\,dz = \frac{\partial(xyz)}{\partial(\xi\eta\varphi)}\,d\xi\,d\eta\,d\varphi = -a^3(\xi^2-\eta^2)\,d\xi\,d\eta\,d\varphi = D\cdot d\xi\,d\eta\,d\varphi.$$

Die Raumladung ist dann

$$4\pi\varrho\,d\tau = -D\cdot\Delta V\cdot d\xi\,d\eta\,d\varphi = a^3(\xi^2-\eta^2)\,\Delta V\cdot d\xi\,d\eta\,d\varphi$$

$$= -2Ze\left[\frac{\xi}{\xi^2-1}\frac{d}{d\xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{df}{d\xi}\right\} - 2(\xi^2-1)\frac{df}{d\xi}\cdot\frac{\xi^2+\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}\right]d\xi\,d\eta\,d\varphi;$$

$$-\frac{4\pi\varrho\,d\tau}{2Ze} = \left[\frac{\xi(\xi^2-1)f''(\xi)}{\xi^2-\eta^2} + 2\frac{\xi^2+\eta^2-2\xi^2\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}f'(\xi)\right]d\xi\,d\eta\,d\varphi. \tag{24}$$

In dem Ausdrucke rechter Hand ist $\frac{\xi(\xi^2-1)}{\xi^2-\eta^2}$ sicher positiv, $\frac{\xi^2+\eta^2-2\xi^2\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}$ kann das Vorzeichen wechseln, es ist positiv für $\eta = 0$, negativ für

[1]) F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1929.

$\eta = \pm 1$. $f(\xi)$ nimmt ab von 1 bis 0, also ist $f'(\xi)$ negativ. Wäre nun $f''(\xi) \equiv 0$, so würde längs $\eta = 0$ im ganzen Molekül positive Ladung verteilt sitzen. Dieses Unglück kann man nur verhüten mit $f''(\xi) > 0$, sofern $\xi < \xi_0$. Für $f(\xi)$ bestehen nunmehr folgende Bedingungen:

$$f(1) = 1, \qquad f(\xi_0) = 0, \qquad f'(\xi) < 0, \qquad f''(\xi) > 0. \tag{25}$$

Längs $\xi = 1$ ist aber

$$-\frac{4\pi\varrho\, d\tau}{2Ze} = \frac{2}{1-\eta^2}\frac{df}{d\xi}\, d\xi\, d\eta\, d\varphi,$$

und dieser Ausdruck ist sicher negativ. Längs der Kernverbindung ($\xi = 1$) tritt also bei diesem Ansatz sicher positive Ladung auf, es sei denn $f'(1) = 0$, was wiederum mit obigen Bedingungen nicht vereinbar ist. Diese positive Ladung müssen wir also immer in Kauf nehmen und rechnen daher jetzt aus, wieviel es ausmacht. Ein Vorzeichenwechsel tritt ein längs der Fläche:

$$\frac{\xi}{\xi^2-\eta^2}\frac{d}{d\xi}\left\{(\xi^2-1)\frac{df}{d\xi}\right\} - 2\frac{\xi^2+\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}(\xi^2-1)\frac{df}{d\xi} = 0$$

oder mit $(\xi^2-1)\dfrac{df}{d\xi} = w(\xi)$:

$$\xi(\xi^2-\eta^2)\frac{dw}{d\xi} - 2w(\xi^2+\eta^2) = 0,$$

$$\frac{\eta^2}{\xi^2} = \frac{\xi w' - 2w}{\xi w' + 2w} = \frac{u}{v}. \tag{26}$$

Zu $\eta = 1$ gehört sicher $\xi = 1$; *die* Wurzel der Gleichung, die sich für $\eta = 0$ ergibt, sei ξ_1. Dann ist die gesamte positive Ladung außerhalb der Kerne:

$$\left.\begin{aligned}
L = \frac{\int\varrho\, d\tau}{2Ze} &= -\frac{1}{4\pi}\int_1^{\xi_1} d\xi \int_{-\eta(\xi)}^{\eta(\xi)} d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi \left[\frac{\xi w'}{\xi^2-\eta^2} - 2w\frac{\xi^2+\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}\right] \\
&= -\frac{1}{2}\int_1^{\xi_1} d\xi \int_{-\eta(\xi)}^{\eta(\xi)} d\eta \left[\frac{\xi w'}{\xi^2-\eta^2} - 2w\frac{\xi^2+\eta^2}{(\xi^2-\eta^2)^2}\right], \\
2L &= -\int_1^{\xi_1} w'\, d\xi \log\frac{\xi+\eta(\xi)}{\xi-\eta(\xi)} + 2\int_1^{\xi_1} w\, d\xi\left(\frac{1}{\xi-\eta(\xi)} - \frac{1}{\xi+\eta(\xi)}\right) \\
&= -w\log\frac{\xi+\eta}{\xi-\eta}\Big|_1^{\xi_1} + \int_1^{\xi_1} w\, d\xi\left(\frac{1+\eta'}{\xi+\eta} - \frac{1-\eta'}{\xi-\eta}\right) + 2\int_1^{\xi_1} w\, d\xi\left(\frac{1}{\xi-\eta} - \frac{1}{\xi+\eta}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

An der Stelle $\xi = 1$ wird $w = 0$, für ξ_1 wird $\eta = 0$, also verschwindet der erste Ausdruck, und es bleibt

$$2L = \int_1^{\xi_1} w\, d\xi \left(\frac{1+\eta'}{\xi-\eta} - \frac{1-\eta'}{\xi+\eta} \right).$$

Nach den Bezeichnungen in (26) ist

$$\eta = \xi \sqrt{\frac{u}{v}}, \quad \eta' = \sqrt{\frac{u}{v}} + \frac{\xi}{2} \frac{u'v - uv'}{\sqrt{uv^3}},$$

demnach

$$2L = \int_1^{\xi_1} w\, d\xi \left(\frac{1 + \sqrt{\frac{u}{v}} + \frac{\xi}{2} \frac{u'v - uv'}{\sqrt{uv^3}}}{\xi - \xi\sqrt{\frac{u}{v}}} - \frac{1 - \sqrt{\frac{u}{v}} - \frac{\xi}{2} \frac{u'v - uv'}{\sqrt{uv^3}}}{\xi + \xi\sqrt{\frac{u}{v}}} \right)$$

$$= \int_1^{\xi_1} \frac{4\, w\, d\xi \sqrt{uv}}{\xi (v-u)} + \int_1^{\xi_1} \frac{w\, d\xi\, (u'v - uv')}{(v-u)\sqrt{uv}}.$$

Aus (26) folgt weiter $v - u = 4w$, also endlich

$$L = \int_1^{\xi_1} \frac{\sqrt{uv}}{2\xi}\, d\xi + \int_1^{\xi_1} \frac{u'v - uv'}{8\sqrt{uv}}\, d\xi. \tag{27a}$$

Dieses Integral wird im allgemeinen hyperelliptisch und läßt sich dann nur numerisch auswerten. Die Abschirmungsfunktion $f(\xi)$ soll nun so gewählt werden, daß am Rande keine Flächenladung auftritt. Dies bedeutet, daß in der Gesamtladung kein Ausdruck von der Form

$$w \log \frac{\xi+\eta}{\xi-\eta}\bigg|_{\xi=\xi_0} = (\xi^2-1) \frac{df}{d\xi} \log \frac{\xi+\eta}{\xi-\eta}\bigg|_{\xi=\xi_0}$$

auftreten darf, denn $(\xi^2 - 1) \log \frac{\xi+\eta}{\xi-\eta}$ gibt im wesentlichen die Oberfläche des Ellipsoids. Man erreicht das durch die weitere Bedingung $\frac{df}{d\xi}\Big|_{\xi=\xi_0} = 0$. Die einfachste Funktion, die allen diesen Bedingungen genügt, ist

$$f(\xi) = \frac{(\xi_0 - \xi)^2}{(\xi_0 - 1)^2}.$$

Die numerische Rechnung liefert bei dieser Wahl von $f(\xi)$ das folgende charakteristische Wertsystem:

ξ_0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
ξ_1 . . .	1,205	1,375	1,515	1,632	1,738	1,835	1,92	2,00
$2L$ . .	1,88	1,30	0,985	0,882	0,780	0,720	0,645	0,590
r . . .	0,515	0,606	0,670	0,694	0,718	0,738	0,757	0,772

$r = \dfrac{1}{1+L}$ ist der Reduktionsfaktor, mit dem man die Kernladung Z zu multiplizieren hat, um auf die richtige Anzahl Z der äußeren Elektronen zu kommen: $Z^* = rZ$. Die Wellengleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\,\Delta\,\Psi + (E - V\cdot e)\,\Psi = 0$$

ist bei unserer Wahl des Potentials in elliptischen Koordinaten separierbar, und man erhält die Lösungen

$$\Psi_l^m(\xi, \eta, \varphi) = \psi_l^m(\xi)\,\Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi,$$

wo $\Pi_l^m(\eta)\cos m\varphi$ die schon in II. behandelten Funktionen sind. Die $\psi_l^m(\xi)$ hingegen müssen folgender Gleichung genügen:

$$\frac{h^2}{8\pi^2\mu a^2}\left[\frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2-1} - \varkappa\right]\psi + \left[E\xi^2 + \frac{2Z^*e^3}{a}\frac{\xi(\xi_0-\xi)^2}{(\xi_0-1)^3}\right]\psi = 0, \quad (28)$$

$$\left\{\frac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\frac{d}{d\xi} - \frac{m^2}{\xi^2-1} - \varkappa + \varepsilon\xi^2 + \frac{4Z^*a}{a_0}\frac{\xi(\xi_0-\xi)^2}{(\xi_0-1)^3}\right\}\psi = 0.$$

Eine Reihenentwicklung erscheint hier aussichtslos, da wegen des Potentialgliedes die Rekursionsformel fünfgliedrig wird. Da aber bei der Berechnung von $\operatorname{tg}\delta$ nur ψ'/ψ gebraucht wird, soll dieser Ausdruck allein berechnet werden. Wegen des Verhaltens bei $\xi = 1$ sei angesetzt:

$$\psi = (\xi^2-1)^{m/2}\,w(\xi),$$

$$\frac{\psi'}{\psi} = \frac{w'}{w} + \frac{m\xi}{\xi^2-1} = u + \frac{m\xi}{\xi^2-1}.$$

Man erhält zunächst die Gleichung

$$(\xi^2-1)w'' + 2(m+1)\xi w' + [\varepsilon\xi^2 + m(m+1) - \varkappa + 3\xi(\xi_0-\xi)^2]w = 0 \quad (28a)$$

mit

$$3 = \frac{4Z^*a}{a_0(\xi_0-1)^2}.$$

Aus $u = \dfrac{w'}{w}$ folgt $\dfrac{w''}{w} = u' + u^2$, mithin

$$u' = -u^2 - \frac{2(m+1)\xi u}{\xi^2-1} - \frac{\varepsilon\xi^2 + 3\xi(\xi_0-\xi)^2 + m(m+1) - \varkappa}{\xi^2-1}. \quad (29)$$

Als Randbedingung hatten wir Regularität für $\xi = 1$ zu fordern, und das ergibt die Anfangswerte

$$u(1) = -\frac{3(\xi_0-1)^2+\varepsilon+m(m+1)-\varkappa}{2(m+1)},$$

$$u'(1) = \frac{\varepsilon-u^2(1)-(m+1)u(1)-2\,3(\xi_0-1)^2+2\,3(\xi_0-1)}{m+2},$$

mit diesen Ausgangswerten wurde die Gleichung für verschiedene Werte der Parameter m, l, ε, ξ_0 nach Runge und Kutta numerisch integriert. An den Stellen, wo ψ einen Knoten besitzt, muß man zum reziproken Wert $v = \frac{1}{u} = \frac{w}{w'}$ übergehen. Durch Interpolation wurde aus diesen Resultaten zunächst ξ_0 so bestimmt, daß die Streuung nullter Ordnung ihr Minimum bei der Energie 0 hat (was wohl dem experimentellen Verhalten

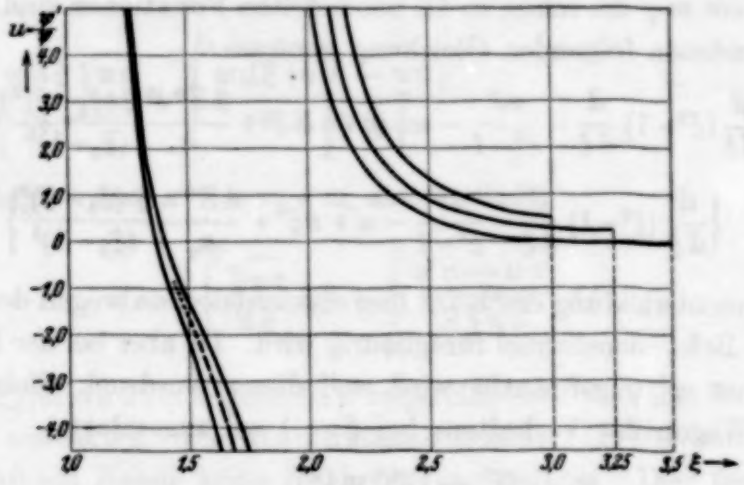


Fig. 2.
Bestimmung des „Randes" durch die Bedingung $u_{\varepsilon 0}(\xi_0) = 0$.

ziemlich nahe kommt). Für $\xi_0 = 3{,}40$ (vgl. Fig. 2) trat noch kein Minimum auf, für $\xi_0 = 3{,}50$ lag es bereits bei 1,15 Volt. An der Stelle $\varepsilon = 0$ lag es, wenn man $\xi_0 = 3{,}46$ wählte. Als Hauptquantenzahl für ψ_0 ergab sich $n = 3$, was unseren Erwartungen (vgl. V.) entspricht. Bei diesem Werte der Hauptquantenzahl und der Definition des „Randes" durch die erwähnte Lage des Minimums gilt die Interpolationsformel

$$\xi_0 (Z a)^{1/2} = \text{const.}$$

Die Eigenfunktionen höherer Ordnung traten bei der Berechnung mit der Hauptquantenzahl $n = 4$ auf, so daß die Streuung sicher falsch ausfallen

mußte. In der Tat ergab sich ein $d\pi$-Maximum bei 2,7 $\sqrt{\text{Volt}}$, während die empirischen Daten (vgl. V.) ein $p\sigma$-Maximum bei 1,55 $\sqrt{\text{Volt}}$ liefern. Dies liegt besonders daran, daß das Gebiet mit positiver Raumladung noch zu weit nach außen reicht, das Potential also nicht rasch genug abfällt (das

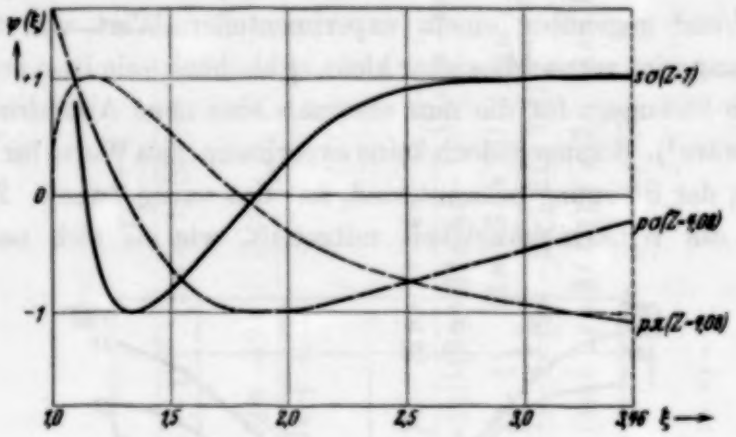


Fig. 3.
Eigenfunktionen von N_2 bei Energie Null.

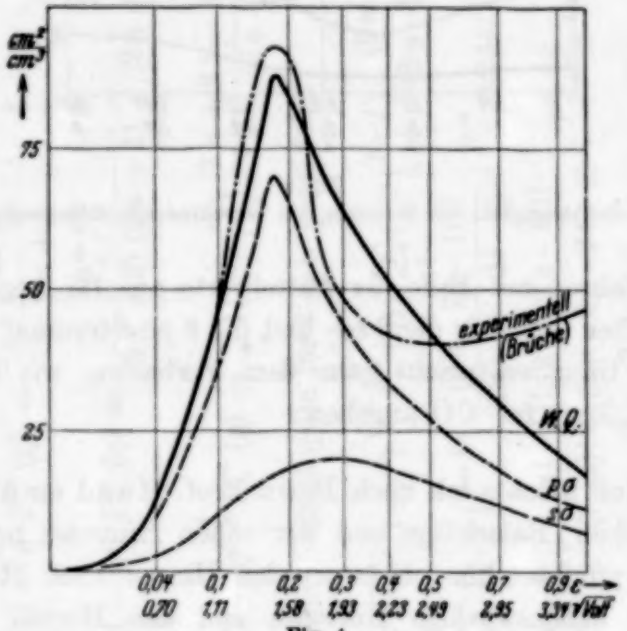


Fig. 4.
Verlauf der Gesamtstreuung und der Teilquerschnitte bei N_2.

von Morse und Allis l. c. benutzte Modell besitzt sogar eine Flächenladung, so daß man die gleiche Schwierigkeit erwarten sollte. Leider geben die Autoren ihre zugehörigen Eigenfunktionen nicht bekannt. Es kann also leicht ein d-Maximum dort auftreten, wo man ein p-Maximum z. B. erwarten

sollte). Man kann diesen Fehler dadurch kompensieren, daß man für $l = 1$ stärker abschirmt, etwa eine „effektive" Kernladung so bestimmt, daß ein $p\sigma$-Maximum an der richtigen Stelle liegt. Dies ließ sich erreichen mit $Z = 4{,}08$, also $Z^* = 3{,}20$ (vgl. Fig. 3 und 4).

Mit diesen Werten ergab sich ein Wirkungsquerschnitt W. Q. (1,55 Volt) $= 88\ \mathrm{cm^2/cm^3}$ gegenüber einem experimentellen Wert von $96\ \mathrm{cm^2/cm^3}$. $p\pi$-Streuung wird vernachlässigbar klein, es bleibt also ein Rest von $8\ \mathrm{cm^2/cm^3}$ für die $d\sigma$-Streuung, für die nun abermals eine neue Abschirmung zu bestimmen wäre[1]). Solange jedoch keine experimentellen Werte für die Winkelverteilung der Streuung bekannt sind, hat das wenig Zweck. Zum Schluß sei noch die Winkelabhängigkeit mitgeteilt, wie sie sich nach obigem

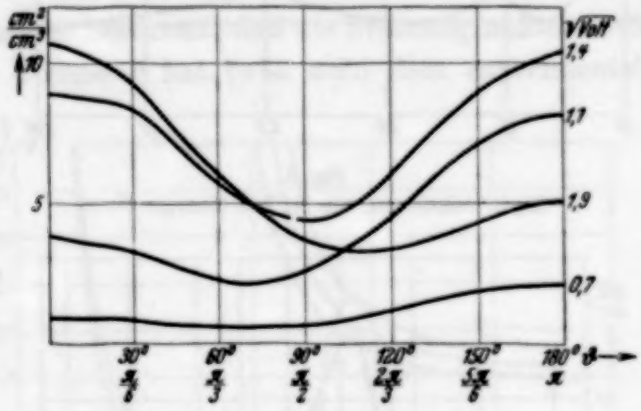


Fig. 5.
Winkelabhängigkeit der Streuung bei verschiedenen Energiewerten.

Näherungsverfahren mit Hilfe der Mittelwerte aus III. ergibt, wenn man für das Verhalten lediglich die 3 $s\sigma$- und die 3 $p\sigma$-Streuung verantwortlich macht. Der Gang entspricht ganz dem Verhalten, wie es Ramsauer und Kollath (l. c.) für CO angeben.

Zum Schluß möchte ich noch Herrn Prof. Hund an dieser Stelle für seine freundlichen Ratschläge und wertvollen Hinweise herzlich danken. Zu Danke verpflichtet bin ich ferner den Herren Prof. Ramsauer und Kollath für liebenswürdige Hinweise und den Herren G. Beck und E. Teller für anregende Diskussionen.

Leipzig, Institut für theoretische Physik.

[1]) Bei größeren Geschwindigkeiten ist die Übereinstimmung mit der beobachteten Kurve schlecht, wie das bei Verwendung der Interpolationsformel (22) zu erwarten war.

Anhang. Gesucht ist das Integral $\int_{-1}^{1} \eta^r (1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+t} P_{m+r+2s}^m d\eta$.

Aus den Rekursionsformeln ergibt sich zunächst

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{1-\eta^2}\, P_n^m(\eta) &= \frac{P_{n+1}^{m+1} - P_{n-1}^{m+1}}{2n+1}, \\ (1-\eta^2)\, P_n^m(\eta) &= \frac{P_{n+2}^{m+2}}{(2n+3)(2n+1)} - \frac{2P_n^{m+2}}{(2n+3)(2n-1)} + \frac{P_{n-2}^{m+2}}{(2n+1)(2n-1)}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Allgemein gilt

$$(1-\eta^2)^{\frac{t}{2}} P_n^m(\eta) = \sum_s (-)^s \binom{t}{s} \frac{(2n+2t-4s+1)(2n-2s-1)!!}{(2n+2t-2s+1)!!} P_{n+t-2s}^{m+t}, \quad (2)$$

denn angenommen, die Formel gelte für $t-1$, dann folgt

$$\begin{aligned} (1-\eta^2)^{\frac{t}{2}} P_n^m(\eta) &= \sqrt{1-\eta^2}\,(1-\eta^2)^{\frac{t-1}{2}} P_n^m(\eta) = \sum_s (-)^s \binom{t-1}{s} \frac{(2n-2s-1)!!}{(2n-2s+2t-1)!!} \frac{(2n+2t-4s-1)}{(2n+2t-4s-1)} (P_{n+t-2s}^{m+t} - P_{n+t-2s-2}^{m+t}), \\ &= \sum \left[(-)^s \binom{t-1}{s} \frac{(2n-2s-1)!!}{(2n-2s+2t-1)!!} P_{n+t-2s}^{m+t} - (-)^{s-1} \binom{t-1}{s-1} \frac{(2n-2s+1)!!}{(2n-2s+2t+1)!!} P_{n+t-2s}^{m+t} \right], \\ &= \sum (-)^s \frac{(t-1)!\,(2n-2s-1)!!}{(t-s)!\,s!\,(2n-2s+2t+1)!!} P_{n+t-2s}^{m+t} \left| \begin{array}{l} (t-s)(2n-2s+2t+1) + s(2n-2s+1) \\ \qquad = t(2n+2t-4s+1) \end{array} \right|, \\ &= \sum (-)^s \binom{t}{s} \frac{(2n-2s-1)!!}{(2n-2s+2t+1)!!} (2n+2t-4s+1)\, P_{n+t-2s-1}^{m+t}. \end{aligned}$$

Die Formel gilt für $t = 0, 1, 2$, also gilt sie für alle Werte von t.

Es gilt andererseits

$$P_{m+t}^{m+t}(\eta) = (2m+2t-1)!!\,(1-\eta^2)^{\frac{m+t}{2}}, \quad (3)$$

und daraus folgt, in Verbindung mit (2),

$$\int_{-1}^{1}(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+t}P_n^m(\eta)\,d\eta=\int_{-1}^{1}\frac{P_{m+t}^{m+t}(\eta)\,d\eta}{(2n+2t-1)!!}\cdot\sum_s(-)^s\binom{t}{s}\frac{(2n-2s-1)!!}{(2n-2s+2t+1)!!}(2n+2t-4s+1)\,P_{n+t-s}^{m+t-s}(\eta).\quad(4)$$

In dieser Summe verschwinden der Orthogonalität wegen alle Glieder bis auf dasjenige, für welches $m+t=n+t-2s$ wird. Setzen wir also $n=2s+m$, so erhalten wir

$$\int_{-1}^{1}(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+t}P_{m+2s}^m(\eta)\,d\eta=2(-)^s\binom{t}{s}\frac{(2m+2t)!\,(2m+2s-1)!!}{(2m+2t+1)!!\,(2m+2s+2t+1)!!}(2m+2t+1)=2(-)^s\frac{(2m+2t)!!\,(2m+2s-1)!!}{(2m+2s+2t+1)!!}\quad(4a)$$

Damit ist das Integral für $r=0$ bekannt; der Fall $r=1$ läßt sich wie folgt behandeln: In der Rekursionsformel

$$\eta P_l^m(\eta)=\frac{(l-m+1)\,P_{l+1}^m+(l+m)\,P_{l-1}^m}{2l+1}$$

werde der Einfachheit halber $l=2s+m+1$ gesetzt, also:

$$(4s+2m+3)\,\eta\,P_{2s+m+1}^m(\eta)=(2s+2)\,P_{2s+m+2}^m(\eta)+(2m+2s+1)\,P_{2s+m}^m(\eta).\quad(5)$$

Analog zu (4) ergibt sich

$$\int_{-1}^{1}\eta(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+t}P_{m+2s+1}^m(\eta)\,d\eta=\frac{2(-)^s}{2m+4s+3}\left|\binom{t}{s}\frac{(2m+2t)!!\,(2m+2s+1)!!}{(2m+2s+2t+1)!!}-(2s+2)\binom{t}{s+1}\frac{(2m+2t)!!\,(2m+2s+1)!!}{(2m+2s+2t+3)!!}\right|$$

$$=\frac{2(-)^s t!\,(2m+2t)!!\,(2m+2s+1)!!}{(2m+4s+3)\,s!\,(2m+2s+2t+3)!!}\cdot\frac{2m+2s+2t+3-2t+2s}{(t-s)!}=2(-)^s\binom{t}{s}\frac{(2m+2t)!!\,(2m+2s+1)!!}{(2m+2s+2t+3)!!}.\quad(6)$$

Schließlich lassen sich beide Formeln zusammenfassen in eine:

$$\int_{-1}^{1}\eta^r(1-\eta^2)^{\frac{m}{2}+t}P_{m+r+2s}^m(\eta)\,d\eta=2(-)^s\binom{t}{s}\frac{(2m+2t)!!\,(2m+2r+2s-1)!!}{(2m+2r+2s+2t+1)!!}.\quad(7)$$

Die Nicht-Diagrammlinien der $K\alpha$-Strahlung von Aluminium.

Von **Erik Carlsson** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Mai 1932.)

In der Nähe der Linien Al $K\alpha_5$ und α_6 sind zwei schwächere, α_7 und α_8, gefunden und ihre Wellenlängen gemessen. Mit Al_2O_3 als Antikathode tritt eine weitere Linie, α_9, hervor. Die von der chemischen Bindung bedingte Verschiebung der Funkenlinien des Spektrums ist gemessen worden.

In einem Vakuumspektrographen ist das $K\alpha$-Spektrum von Al untersucht worden. Bei Verwendung eines Quarzkristalls, dessen Glanzwinkel in diesem Gebiet etwa 75° beträgt, erhält man eine große Dispersion. Als Strahlungsquelle diente ein Ionenmetallröntgenrohr, welches mit einer Spannung von 10 kV und einer Stromstärke von 15 mA betrieben wurde. Die Spaltbreite betrug 0,09 mm. Der Spalt selbst war mit dünner Goldschlägerhaut und einer Aluminiumfolie von 0,0005 mm Stärke bedeckt. — Die Exponierungsdauer betrug für das Gebiet von α_5 und α_6 bei den Aufnahmen von Metall 2 bis 4 Stunden; wenn Al_2O_3 verwandt wurde, waren, um durchexponierte Platten zu erhalten, 8 Stunden erforderlich.

Da die Linien hier zu schwach und diffus sind, um mit einem Komparator einwandfrei gemessen zu werden, sind die Platten mit dem Mikrophotometer photometriert worden. Ausgemessen wurden die Photogramme selbst.

Aufnahmen mit metallischem Aluminium als Antikathode. Zwei neue Linien sind gefunden und gemessen worden (α_7 und α_8 bezeichnet). Ihre relativen Stärkeverhältnisse und ihre Lagen gehen aus dem in der Figur

Tabelle 1.
Wellenlängen von Al $K\alpha_7$ und α_8.
Referenzlinien: α_5 8209,9 X-E., α_6 8189,7 X-E.

Platte	Photogramm	α_7	α_8
18	I	8201,0	8223,7
	II	8201,4	8224,2
	III	8201,8	8223,9
25	I	8201,2	8223,6
	II	8201,3	8223,4
27	I	8201,0	8223,7
	II	8201,3	8223,5
	III	8200,7	8223,5
	Mittelwerte	8201,2	8223,7 X-E.

reproduzierten Photogramm hervor. Von den Linienbreiten geben die Photogramme Aufschluß: die in halber Höhe ermittelte Halbwertsbreite ist für α_5 etwa 4,2 X-E., für α_6 2,5 X-E. bzw. 0,8 und 0,5 Volt. α_7 und α_8 scheinen etwas schmäler als α_6, also von einigen zehntel Volt zu sein.

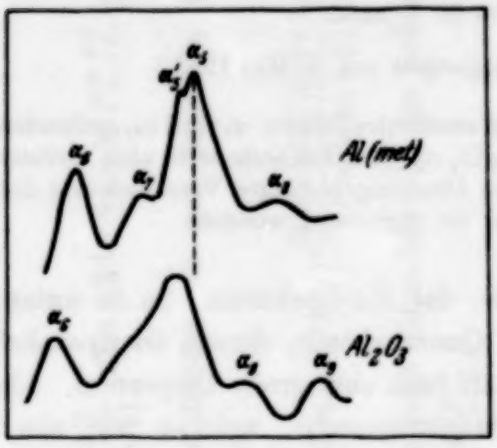


Fig. 1. Reproduktion von Photogrammen des Al K-Spektrums, mit elementarem Al bzw. Al_2O_3 als emittierender Substanz. Quarzkristall.

Die Wellenlängen sind relativ zu denen von Wetterblad[1]) für α_5 und α_6 gemessen. Die Unsicherheit der Werte ist durch die Breite der Linien bedingt; die relative Meßunsicherheit dürfte etwa 0,5 X-E. sein.

Die Linie α_5 hat eine Struktur, ähnlich der von Bäcklin[2]) für Si $K\alpha_3$ gefundenen und auch bei Al $K\alpha_3$ vorhandenen, indem es eine schwächere Komponente, α_5', an der kurzwelligen Seite gibt, in einem Abstand von dem Maximum der Hauptlinie von 2,4 X-E. Diese Struktur ist in Widerspruch zu dem Deutungsversuch der Nichtdiagrammlinien, worüber Langer[3]) in einer vorläufigen Mitteilung berichtet hat. Nach dieser Theorie sollten nämlich α_3 und α_4 Multipletts sein, aber nicht α_5.

Aufnahmen mit Al_2O_3 *als Antikathode.* Mit derselben Einstellung des Plattenhalters wie vorher sind auch Spektren mit Al_2O_3, auf Cu eingerieben, als emittierende Substanz aufgenommen. Auf den Plattenhalter ist ein dünner Wolframdraht zu einem Kreuz aufgespannt, das sich auf die Platten abzeichnet und so als Index dient.

Eine Verbreiterung der Linien ist zu bemerken. Speziell ist dies der Fall bei α_5, also analog zu dem Verhältnis von α_3[4]). Im Photogramm ist α_7 von α_5 nicht getrennt. α_8 scheint diffuser und auch verschoben zu sein.

Eine verhältnismäßig starke Linie, α_9, von größerer Wellenlänge tritt auf (siehe das Photogramm!). Ihre Wellenlänge wurde zu 8230,6 X-E. berechnet.

---

[1]) T. Wetterblad, ZS. f. Phys. **42**, 611, 1927.
[2]) E. Bäcklin, ebenda **38**, 215, 1926.
[3]) R. M. Langer, Phys. Rev. **37**, 457, 1931.
[4]) E. Bäcklin, l. c.

Von Bäcklin[1]) und Ray[2]) ist eine Verschiebung der Linien $K\alpha_1$ und α_2 nach kürzeren Wellenlängen bei Elementen mit niedrigen Atomnummern gefunden, wenn eine Verbindung (Atombindung an O) statt des elementaren Atoms emittierende Substanz ist. Bäcklin[3]) hat denselben, im Betrag etwas größeren Effekt bei den Funkenlinien α_3 und α_4 von Si gefunden.

Mit Hilfe der Lage des Fadenkreuzes sind die Verschiebungen nach derselben Seite von den Funkenlinien des Al gemessen. Die Verschiebungen sind:

für Al K	α_1 α_2[1])	α_3	α_4	α_5	α_6
$\Delta\lambda =$	1,72	3,1	2,6	2,9	3,6 X-E.
entsprechend					
$\Delta V =$	0,31	0,56	0,48	0,53	0,66 Volt

Wegen sowohl der genannten Breite der Linien als auch der veränderten Form der Intensitätskurven der Linien bei den Oxydaufnahmen (die Komplexstruktur von α_3 und α_5 ist z. B. nicht bemerkbar, weshalb man auf ein gesamtes Intensitätsmaximum schätzen muß) sind diese Werte nicht als sehr genau zu betrachten; sie mögen mit einem Fehler von $^1/_{10}$ oder etwas mehr behaftet sein. Indessen geben sie Kunde von dem Vorhandensein und der Größenordnung des Effektes.

Upsala, Physikalisches Institut, April 1932.

---

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.
[2]) B. B. Ray, Phil. Mag. (6) **50**, 505, 1925.
[3]) E. Bäcklin, l. c.

Über eine neue Form von Lichtquellen zur Anregung der Resonanzfluoreszenz von Metalldämpfen, insbesondere des Quecksilbers.

Von **F. G. Houtermans** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1932.)

Es wird eine Lampenform beschrieben, die es gestattet, ohne Kühlung und Magnetfeld Resonanzfluoreszenz mit großer Intensität und Konstanz anzuregen.

Die übliche Form der Primärlampe zur Anregung der Quecksilberlinie λ 2537 Å in Resonanz ist wohl zuerst von R. W. Wood beschrieben und wurde in verschiedenen Ausführungsformen vielfach benutzt und beschrieben. Als Brenner dient einer der üblichen Quarz-Quecksilber-Brenner, der, um Linienverbreiterung durch hohe Hg-Dampfdrucke zu vermeiden, mit Luft- oder Wasserkühlung versehen ist und dadurch als Niederdrucklampe verwendet wird. Zur Vermeidung der Selbstumkehr der Resonanzlinie wird der Bogen durch ein transversales Magnetfeld an die Wand des Brenners angepreßt. Derartige Lampen geben sehr starke Resonanzfluoreszenz, doch ist es schwer, ihre Intensität über längere Zeit genügend konstant zu halten, da sich die Selbstumkehr niemals vollständig beseitigen läßt. Da aber die Intensität der Resonanz sehr stark von der Linienform abhängt und diese durch geringste Stromschwankungen sehr beeinflußt wird, läßt sich auch mit Anwendung großer Selbstinduktionen im Bogenkreis keine befriedigende Konstanz erzielen. Auch ist die genaue Form der Resonanzlinie, deren Kenntnis für manche Zwecke erforderlich ist, nicht theoretisch erfaßbar.

Es ist bekannt, daß Entladungen in Edelgasen bei geringer Beimischung von Metalldämpfen unter geeigneten Bedingungen praktisch nur das Spektrum des Metalldampfes emittieren. Es lag daher nahe, diese Tatsache zu benutzen, um einen Niederdruckbogen hinreichender Intensität zu erhalten, wobei der Partialdruck des Metalls leicht so klein gehalten werden kann, daß Druckverbreiterung der Metallinien ausgeschlossen ist. Zur Fluoreszenzanregung wurde dieser Weg meines Wissens zuerst von Cario und Lochte[1]) in der von diesen Autoren angegebenen Lichtquelle benutzt, wobei die Selbstumkehr der Resonanzlinie durch strömendes Edelgas vermieden wurde. Doch wird durch Anwendung der Zirkulationspumpe die Apparatur

[1]) G. Cario u. W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **42**, 22, 1937.

etwas kompliziert, außerdem ist die Länge der emittierenden Schicht ziemlich groß und nicht exakt definiert, so daß auch hier die Linienbreite schwer quantitativ zu erfassen ist.

Eine Hg-Edelgaslampe zur Anregung der Linie 2537 gibt auch P. Kunze[1]) an. Hier wird eine Glimmentladung in Neon verwendet, wobei das Hg auf etwa 40° C erwärmt wird. Dabei wird zur Erzielung größerer Flächenhelligkeit eine Kapillare benutzt, so daß zu befürchten ist, daß durch die hohe Stromdichte Linienverbreiterungen zustande kommen, die durch intermolekulare Felder der Ionen bewirkt sind. Versuche, die mit einem ähnlich geformten Rohr angestellt wurden, zeigten, daß auch die auf diese Weise erzielbare Gesamtintensität der Resonanzlinie ziemlich begrenzt ist.

Um hohe Stromstärken und damit große Gesamthelligkeit zu erzielen, wurde als Lichtquelle ein Entladungsrohr mit Oxydkathoden gewählt, das mit Argon von etwa 3 bis 4 mm Druck gefüllt war. Entladungsröhren dieser Art, die insbesondere durch Pirani und seine Mitarbeiter[2]) in den letzten Jahren eingehend studiert wurden, zeichnen sich durch außerordentlich große Lichtstärke und hohe Linienschärfe aus[3]). Als Elektroden wurden, um die Lampe auch mit Wechselstrom betreiben zu können, beiderseits Oxydkathoden verwendet. Dazu eignet sich jede Form von Oxydkathoden hoher Emissionsfähigkeit und Lebensdauer. Gewählt wurde eine von H. J. Spanner entwickelte Type, bei der auf einen künstlichen Heizstromkreis verzichtet ist, da mit derartigen Kathoden ausgestattete Lampen bei der üblichen Netzspannung im allgemeinen von selbst zünden[4]). Infolge der engen Einschnürung des Entladungsweges muß allerdings die hier beschriebene Lampe im allgemeinen mit Hilfe eines kleinen Induktoriums oder besser noch mit einem medizinischen Hochfrequenzapparat („Radiolux") gezündet werden, wobei die Hochspannungselektrode nur in die Nähe der Lampe gebracht werden muß.

Das Quecksilber befindet sich in einem kleinen Ansatzrohr und kann dort auf konstanter Temperatur gehalten werden, da sich sonst bei längerem Brennen der Lampe deren Umgebung allmählich erwärmt. Es ist daher vorteilhaft, den Ansatz in ein Gefäß mit Wasser von Zimmertemperatur

---

[1]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **5**, 793, 1930.

[2]) Vgl. z. B. M. Pirani, Elektrot. ZS. **51**, 889, 1930.

[3]) Wie Herr Prof. Pringsheim mir freundlicherweise mitteilte, wurde auf seine Veranlassung schon vor längerer Zeit eine mit Oxydkathoden ausgestattete Hg-Edelgas-Lampe für Resonanzanregung gebaut und mit Erfolg benutzt.

[4]) Für die Möglichkeit, diese Art von Oxydkathoden zu benutzen, bin ich Herrn Dr. Spanner sowie der Osram-Studiengesellschaft zu bestem Dank verpflichtet.

zu tauchen. Dabei ist der Dampfdruck vollständig ausreichend, so daß, wenn die Lampe durchgezündet hat, nur das Hg-Spektrum auftritt.

Zur Vermeidung der Selbstumkehr ist ein Teil des Rohres flachgedrückt, so daß der Querschnitt etwa die Form eines flachen Rechtecks von den Maßen etwa 2×30 mm² hat (Fig. 1). Dadurch wird erreicht, daß der Bogen sich stark an die Quarzwand anpreßt, so daß das Licht keine merkliche Schicht unangeregter Atome zu durchsetzen hat. Die Breite der Entladungsbahn beträgt etwa 10 bis 20 mm und wächst ungefähr proportional der Stromstärke, so daß die Stromdichte auch bei erhöhter Belastung nicht anwächst. Auch bei den höchsten Belastungen ist noch nicht die ganze Breite des flachen Rohrteiles von der Entladung ausgefüllt. Die Emissionsschicht kann daher auch für die stark absorbierbare Resonanzlinie λ 2537 Å als verhältnismäßig „dünne Schicht" angesehen werden. Da die Schichtdicke bekannt ist, läßt sich die Form der Resonanzlinie in einfacher Weise aus dem Absorptionskoeffizienten berechnen[1]).

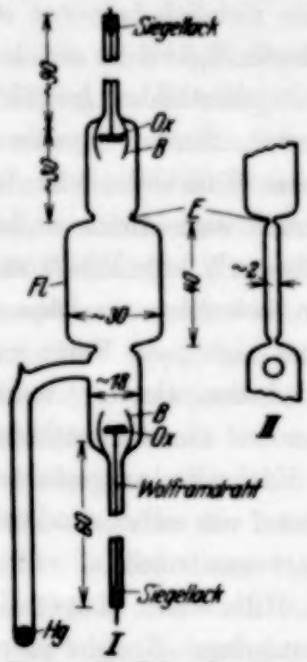


Fig. 1. Hg-Primärlampe.
I Vorderansicht.
II Querschnitt durch den Mittelteil.

Die Lampe eignet sich vorzüglich zur Anregung der Resonanzfluoreszenz. Die primäre Resonanzfluoreszenz der Linie λ 2537 Å konnte bei einer Spaltbreite von etwa 10 μ mit einem auf 1 : 50 abgeblendeten Spektrographen bei einer Belichtungszeit von etwa 10 sec bequem photographiert werden. Um die Eignung für Resonanzerregung zu prüfen, wurde die neue Hg-Edelgaslampe bei 24 Volt Bogenspannung und einer Stromstärke von 2,6 Amp. mit einer wassergekühlten und mit Magnetfeld versehenen Heraeusschen Quarzlampe verglichen, die bei etwa 30 Volt und 7 Amp. brannte. Hierbei ergab sich, daß bei etwa gleicher leuchtender Fläche (etwa 2 cm²) und gleicher optischer Anordnung von Linse und Resonanzgefäß die durch die Hg-Edelgaslampe erregte Resonanz etwa 40 bis 50% stärker war als bei Anregung mit der gekühlten Heraeuslampe.

Um die Konstanz der Emission zu prüfen, wurde die Primärresonanz mit einer Photozelle gemessen. Dabei ergaben sich, wenn der Bogen einmal eingebrannt war, während 2 Stunden keinerlei Schwankungen von

[1]) Vgl. z. B. H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **51**, 638, 1928.

mehr als 2%. Eine derartige Konstanz ist mit der üblichen Anordnung kaum zu erzielen, da dort trotz Kühlung und Magnetfeld erhebliche Schwankungen der Resonanzintensität auftreten, die durch geringe Änderungen der Linienform in der immer noch ein wenig selbstumgekehrten Resonanzlinie bedingt sind.

Bei Zündung der Lampe mit dem Hochfrequenzapparat tritt zunächst selbständige Entladung ein. Bei Gleichspannung ist in diesem Zustand deutlich der Faradaysche Dunkelraum zu erkennen. Die Spannung über der Lampe beträgt in diesem Zustand etwa 180 bis 200 Volt, wobei der Strom einige Milliampere beträgt. Die Lampe bleibt dabei ganz kalt. Bei optischer Untersuchung mit einem Perot-Fabryschen Etalon zeigt z. B.

Fig. 2.
Die grüne Hg-Linie 5461 in der Primärlampe, bei 200 Volt und 5 mA. Etalonabstand 40 mm.

Fig. 3.
Strom-Spannungscharakteristik der Hg-Primärlampe.

die grüne Linie λ 5461 Å deutlich die bekannte Hyperfeinstruktur, wobei auch die nahe benachbarten Komponenten gut aufgelöst erscheinen und sich durch große Schärfe auszeichnen (vgl. Fig. 2).

Die Absorption der Resonanzlinie 2537 durch ein schmales Hg-Dampf von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Sättigungsdruck enthaltendes Quarzgefäß in diesem Brennzustand wurde mit der Absorption des Resonanzlichtes einer normalen Resonanzlampe verglichen und ergab etwa die gleiche Größenordnung.

Von einer gewissen Stromstärke an beginnt die Oxydkathode stark zu emittieren, so daß die Spannung auf etwa 20 bis 30 Volt abfällt und der Strom auf einige Ampere ansteigt. Fig. 3 gibt eine Darstellung der Charakteristik bis zu den höchsten zulässigen Stromstärken. Es ist nicht zu empfehlen, die Lampe außer während des Zündvorganges mit mehr als etwa 3,6 Amp. dauernd zu belasten, da sonst die Oxydkathoden etwas zerstäuben und sich ein dunkler Niederschlag an der engen Stelle der Rohrwandung bildet, der die Durchsicht behindert. Zum Zweck der leichteren Zündung empfiehlt es sich, während der Zündung etwas Vorwiderstand herauszunehmen, so daß der Strom bei der Zündung kurzzeitig etwa 4 bis

4,5 Amp. beträgt. Durch den Bogen wird naturgemäß die innere Rohrwandung auf mehrere hundert Grad erwärmt, so daß die Spektrallinien, wie die Untersuchung im Perot-Fabry zeigte, sich verbreitern.

Wird die Lampe bei brennendem Bogen in ein Kühlgefäß mit fließendem Wasser von Zimmertemperatur gesteckt, so wird die Hyperfeinstruktur der Hg-Linien wieder deutlich sichtbar. Der Bogenstrom ändert sich nicht sehr beim Einschalten der Kühlung, doch geht die Intensität etwas zurück. Dies zeigt, daß in diesem Zustand die Resonanzlinie ungefähr die durch die Dopplerbreite der Zimmertemperatur gegebene Form hat. Durch Steigerung des Bogenstromes läßt sich jedoch die Intensität fast auf das Maß der ungekühlten Lampe steigern.

Zur Anregung der Resonanzfluoreszenz ist eine künstliche Kühlung der Lampe jedoch *nicht* erforderlich. Es zeigte sich, daß die Fluoreszenzintensität eines auf Zimmertemperatur befindlichen Resonanzgefäßes bei Steigerung des Bogenstromes bis zu höchsten zulässigen Stromstärken noch ansteigt. Dies kann als Beweis dafür gelten, daß auch in diesem Zustand keine Selbstumkehr der Resonanzlinie eintritt. Als Ursachen der Linienverbreiterung kommen neben der natürlichen Linienbreite in Frage:

1. Verbreiterung durch endliche Schichtdicke. Diese spielt infolge der sehr dünnen emittierenden Schicht für die Resonanzlinie 2537 nur eine sehr geringe Rolle. Nach Burger und v. Cittert[1]) läßt sich die hierdurch bewirkte Intensitätsverteilung genähert als eine Dopplerverteilung mit einer Halbwertsbreite Δ_{em} ansehen, wobei für 2 mm Schichtdicke $\Delta_{em} = 1{,}2 \cdot \Delta_{\text{Doppl.}}$ beträgt.

2. Druckverbreiterung. Die Druckverbreiterung durch die Argonzumischung ist sehr klein. Die hierdurch bewirkte Halbwertsbreite ist nach Messungen von P. Kunze[2]) und Zemansky[3]) für 3 mm Argondruck in der Resonanzlinie 2537 etwa von der Größenordnung von 10^{-4} Å, also wesentlich kleiner als die Dopplerbreite, doch ist sie, da sie Dispersionsverteilung bewirkt, in einiger Entfernung von der Linienmitte merklich. Ebenso ist die Verbreiterung durch den eigenen Dampfdruck des Quecksilber unmerklich klein, solange das Ansatzrohr mit dem Quecksilber sich auf Zimmertemperatur befindet. Doch ist, insbesondere beim Transport der Lampe, sorgfältig darauf zu achten, daß kein Quecksilber in den Entladungsraum der Lampe eindringt, da dieses sonst beim Brennen der Lampe verdampft und sich dadurch im Entladungsraum ein höherer

[1]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **51**, 638, 1928.
[2]) P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931.
[3]) M. W. Zemansky, l. c. und Phys. Rev. **30**, 219 und **36**, 919, 1930.

Dampfdruck einstellt. Infolge der geringen Rohrweite und der Anwesenheit des Edelgases dauert es dann längere Zeit — bis zu mehreren Stunden —, bis alles Quecksilber wieder in das Quarzgefäß destilliert ist. Bei quantitativen Untersuchungen ist daher zu empfehlen, vorher durch Kühlung des Ansatzrohres bei brennender Lampe das Quecksilber im Ansatzrohr zu sammeln. Selbst bei Kühlung mit flüssiger Luft dauert es etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde, bis die Hg-Linien verschwinden und dem reinen Argonleuchten Platz machen.

3. Verbreiterung durch Ionenfelder. Diese ist wegen der sehr kleinen quadratischen Starkeffektaufspaltungen der Hg-Linien bei den vorkommenden Stromdichten ohne weiteres zu vernachlässigen. Dies folgt aus Messungen von Brazdziunas[1]), wonach die Starkeffektaufspaltung der Resonanzlinie 2537 von der Größenordnung 10^{-5} Å bei 10^5 Volt/cm ist und quadratisch von der Feldstärke abhängt. Nach Rechnungen von Holtsmark[1]) wäre die Ionendichte, die eine gegen die Dopplerbreite merkliche Verbreiterung bewirken könnte, sehr viel größer, als in dem vorliegenden Falle angenommen werden kann.

4. Dopplerbreite. Nach dem im vorstehenden Gesagten dürfte also die Linienbreite der Resonanzlinie λ 2537 in der beschriebenen Lampe im wesentlichen durch die Dopplerbreite der Emissionstemperatur gegeben sein. Diese dürfte etwa mehrere hundert Grad Celsius betragen. Genauere Messungen mit einem Perot-Fabryschen Etalon sowie nach der Absorptionsmethode mit dem Ziel quantitativer Temperaturbestimmung derartiger Gasentladungen sind in Aussicht genommen.

Auch die Singulettresonanzlinie des Quecksilbers bei λ 1849 Å wird von der Lampe mit großer Intensität emittiert, so daß die Lichtquelle auch für Fluoreszenzuntersuchungen mit dieser Linie geeignet erscheint.

Über die Lebensdauer der Lampe liegen hinreichende Erfahrungen noch nicht vor. Doch sind mehrere Lampen einige hundert Brennstunden in Betrieb, ohne merkliche Veränderungen zu zeigen.

Magnesiumlampe. Um auch für andere Metalldämpfe die neue Lampenform zu erproben, wurde nach dem gleichen Prinzip eine Magnesiumlampe gebaut. Die Form war die gleiche wie die der Hg-Lampe, nur fehlte der Ansatz, da der Magnesiumdruck durch die Erwärmung der Entladung selbst aufrechterhalten wird, so daß auf zusätzliche Heizung verzichtet werden konnte. Fig. 4 zeigt eine Aufnahme der Resonanzfluoreszenz des Magnesiums, die in einem auf etwa 400° C erwärmten Mg-Resonanzgefäß

[1]) J. Holtsmark, Phys. ZS. **25**, 73, 1924; P. Brazdziunas, Ann. d. Phys. **6**, 739, 1930.

aus Quarz angeregt wurde. Diese zeigt deutlich die Singulettresonanzlinie des Mg bei λ 2852 Å. Die Interkombinationsresonanzlinie bei λ 4571 Å konnte jedoch nicht erhalten werden. Vermutlich ist die Ursache hierfür

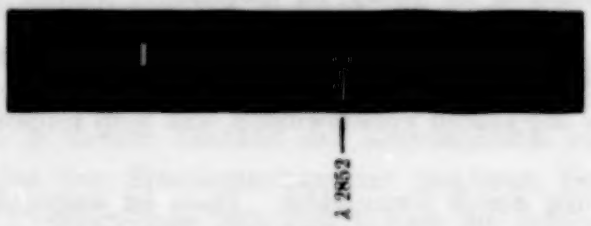


Fig. 4.
Resonanzfluoreszenz der Singulett-Resonanzlinie des Magnesinms,
$1^1S_0 - 2^1P_1$ bei λ 2852 Å.

in geringen Verunreinigungen zu suchen, die sich wegen der langen Lebensdauer des 2^3P_1-Zustandes des Mg ($\tau \sim 10^{-3}$ sec) sehr stark auslöschend bemerkbar machen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Pirani, sowie Herrn Dr. Orthmann herzlich für ihre Bemühungen, die Entwicklung der oben beschriebenen Lampe zu fördern, danken.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Berlin, April 1932.

Über die Spaltung des Absorptionsspektrums bei Temperaturerniedrigung.

Von **W. Kasperowicz** in Warschau.

(Eingegangen am 30. April 1932.)

Das ultraviolette Absorptionsspektrum verschiedener Verbindungen wird durch Temperaturerniedrigung in ein stark beeinflußtes Spektrum von niedrigerer Frequenz und in ein wenig beeinflußtes Spektrum von fast konstanter Frequenz geteilt. Diese Spaltung des Absorptionsspektrums besteht bei etwa 270 mμ.

Es wurde das ultraviolette Absorptionsspektrum von verschiedenen organischen Verbindungen, insbesondere von Benzol, Phenanthren, Naphthalin, Anthracen und anderen bei gewöhnlicher Temperatur und unterhalb 0 bis -190^0 (flüssige Luft) mit Hilfe eines Quarzspektrographen unter Verwendung eines Aluminiumfunkens in Wasser nach Konen photographiert. Die Verwendung dieser Ultraviolettlichtquelle unter geeigneten elektrischen Bedingungen erlaubt eine sehr genaue Analyse des ultravioletten Spektrums, so daß man bei jeder Substanz neue Absorptionsbanden finden und ihre Struktur genau analysieren kann.

Es ergab sich, daß eine scharfe Grenze im Spektrum existiert, bei welcher der Einfluß der Temperatur unbedeutend wird. Das Benzolspektrum befindet sich schon unterhalb dieser Grenze, so daß das Absorptionsspektrum des Benzols in Dampfform, des flüssigen Benzols (bei gewöhnlicher Temperatur) und des Benzols in Äthylalkohol, in n-Pentan oder in anderen Lösungsmitteln (bei niedriger Temperatur) gleich gebaut ist. Die Anzahl der Bandenserien und ihr Bau sind eigentlich gleich, nur wird bei höherer Temperatur das Aufsuchen der einzelnen Banden wegen Verschwommenheit des Spektrums umständlicher.

Dagegen ist bei anderen untersuchten Verbindungen, welche ein Absorptionsspektrum auch von kleinerer Frequenz aufweisen, der Einfluß grundsätzlich verschieden. Eine Erniedrigung der Temperatur bedingt eine Verschiebung nach dem Gebiet der längeren Wellen nur eines Teiles des

Spektrums oberhalb etwa 270 bis 280 mμ. Schon bei etwa -90^0 vollzieht sich eine größere Verschiebung des beeinflußten Teiles. Dagegen bleibt das Gebiet unterhalb etwa 270 mμ fast von der Temperaturerniedrigung unberührt. Besonders stark tritt diese Erscheinung bei -190^0 auf; das Gebiet der größeren Frequenz ist außer einer Verschärfung der Banden fast unberührt (amobil), dagegen ist das Gebiet der kleineren Frequenz weit nach dem sichtbaren Spektrum verschoben (mobil).

Diese Spaltung des ultravioletten Absorptionsspektrums durch Temperaturerniedrigung dürfte wohl auf Verschiedenheit der Absorptionszentren zurückzuführen sein.

Untersuchungen am Elektronenzählrohr.

Von **J. N. Hummel** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1932.)

Nach grundsätzlichen Bemerkungen über die Arbeitsweise des Zählers als Registrierinstrument und als Gasentladungsstrecke wird auf die beiden Formen der Entladung, den Glimmfunken und den Bogenfunken, eingegangen. Weiter wird die Impulscharakteristik bei negativer Entladung aufgenommen und der experimentelle Befund theoretisch erklärt. Auf die Verwendung des Zählrohres zur Bestimmung der Ionisierungsfähigkeit der Höhenstrahlen wird hingewiesen.

1. Der Zähler als Registrierinstrument und als Gasentladungsstrecke. Dem von Geiger und Müller entwickelten Zählrohre kommt die Aufgabe zu, als quantitatives Meßinstrument zur Registrierung aller eindringenden Korpuskularstrahlen zu dienen[1]). Zu diesem Zwecke muß es genau so viele Stromstöße liefern, wie α-Strahlen, β-Strahlen oder H-Kerne in das eingeschlossene Gasvolumen gelangen, nicht mehr und nicht weniger. Es wird also von einem Zähler eine ganz bestimmte Eigenschaft gefordert, die sich nicht ohne weiteres bei jedem Exemplar vorfindet, ja die sogar günstigstenfalls nur mit großer Annäherung zu erreichen ist. Und je nach dem Grade dieser Annäherung unterscheidet man „gute" und „schlechte" Zähler. Man erstrebt einen Idealfall, zu dessen Gelingen bei der Herstellung nicht allein formale Sachkenntnis, sondern zurzeit auch noch viel praktische Erfahrung, Geschicklichkeit und Glück Pate stehen müssen. Drahtbehandlung, Gasdruck, Rohrdimensionierung und Batteriespannung sind einige der Faktoren, die die gewöhnlich in weiten Grenzen schwankende Arbeitsweise bestimmen. Außer der geeigneten Beschaffenheit des Zählrohres selbst ist daneben für seinen eigentlichen Verwendungszweck eine bestimmte Schaltung hinsichtlich sowohl der Polung als auch der im Stromkreise befindlichen Schaltelemente erforderlich (Fig. 1).

Nun ist ein solches Gerät in seiner allgemeinsten Form auch für andere Zwecke verwendbar, nämlich sowohl für andersartige Registrierungen als auch zur Untersuchung von Gasentladungen. Für beide Möglichkeiten seien hier Beispiele geliefert.

Benutzt man den Zähler zunächst statt zur Messung äußerer Vorgänge zum Studium der inneren Prozesse, sei es zur Erweiterung der Theorie

---

[1]) H. Geiger u. Walther Müller, Naturwissenschaften **16**, 617—618, 1928, Nr. 31; Phys. ZS. **29**, 839—841, 1928, Nr. 22; **30**, 489—493, 1929, Nr. 16; Forschungen und Fortschritte, April 1929.

der Gasentladungen im allgemeinen, sei es zur Ergründung der Herstellungsbedingungen guter Zähler im besonderen, so wird man gut daran tun, auch von anderen Schaltungen als der normalen und von dem allgemeinen Typ eines Zählers auszugehen, dessen Eigenschaften nicht das Prädikat „gut" im Sinne der instrumentellen Meßtechnik verdienen. Dies ist verständlich, denn zum Studium der Gasentladungen muß man die Bedingungen nach möglichst vielen Richtungen hin variieren, und hinsichtlich der Verbesserung der Herstellungsverfahren guter Zähler ist es erforderlich, die Natur und die Ursachen der Fehler zu kennen, die man vermeiden will[1]).

Daß das Zählrohr neue Möglichkeiten zur Erforschung der Gasentladungen bietet, besitzt verschiedene Gründe. Die neuartige Meßgröße der Impulszahl ist den meisten anderen Anordnungen, wenn man von dem verwandten Spitzenzähler absieht, fremd und gewöhnlich auch von dem inneren Zustande des Zählers abhängig. Denn nur in einem einzigen Falle, nämlich bei positiver Entladung, bei einer bestimmten Schaltung und bei Verwendung eines vollkommenen Zählers ist sie in einem bestimmten Spannungsbereich von der sonstigen Beschaffenheit des Zählers und den Schaltgrößen unabhängig. Außerhalb dieses Spannungsbereichs aber, bei schlechten Zählern, bei modifizierten Schaltungen und bei negativer Entladung hängt die Impulszahl von verschiedenen inneren Faktoren ab, die umgekehrt durch Messung der Impulszahl bei wohldefinierter äußerer Bestrahlung untersucht werden können.

Von dem Spitzenzähler, der ebenfalls die Abzählung einzelner Elementarprozesse gestattet, unterscheidet sich das Zählrohr neben anderem dadurch, daß es über ein weit größeres Meßvolumen verfügt und daß seine geometrisch einfachen Abmessungen die mathematische Behandlung der Probleme erleichtern.

Andererseits, bei der Messung äußerer Vorgänge läßt sich der Zähler entgegen seinem eigentlichen Zweck zur Registrierung nur eines bestimmten Teiles der eindringenden Korpuskularstrahlen verwenden, wozu dann freilich die Größe oder die Polung der angelegten Spannung abzuändern sind. So mag es unter Umständen nützlich sein, bei positiver Entladung mit geringer Überspannung zu arbeiten, so daß man sich noch nicht im geraden Teile der Impulscharakteristik befindet. Dann werden nicht mehr sämtliche durch das Gasvolumen hindurchgehende Korpuskularstrahlen

[1]) Mit diesem Problem beschäftigt sich unter anderen eine Arbeit von G. Medicus, die erst nach Abschluß dieser Untersuchung zur Kenntnis des Verfassers kam (s. ZS. f. Phys. **74**, 350–378, 1932.

angezeigt. Vor allem aber hat sich im Verlaufe der folgenden Untersuchung herausgestellt, daß man mit einem guten Zähler auch bei negativer Entladung wohldefinierte reproduzierbare Meßgrößen erhalten kann, die nun jedoch andere Aussagen enthalten. Während nämlich der Zähler bei positiver Entladung sämtliche ionisierenden Strahlen durch je einen Stromstoß anzeigt ohne Rücksicht auf ihre Qualität, ist es bei umgekehrter Polung möglich, die Strahlen nach ihrem Bahnverlauf und ihrer Ionisierungsfähigkeit voneinander zu trennen. Aus diesem Grunde eröffnen sich bei einer solchen Handhabung des Zählers für ihn neue Anwendungsmöglichkeiten.

Für die disruptiven Gasentladungen im Zählrohre gelten eine Reihe von Besonderheiten, durch die sie sich von anderen Entladungsarten unterscheiden. Gegenüber den stationären Gasentladungen ändern sich bei der dynamischen Zählrohrentladung die charakteristischen Daten, Spannung und Stromstärke und damit auch der Leitwert, dauernd. Im Vergleich mit Wechselstromentladungen, mit diskontinuierlichen und intermittierenden Entladungen, bei denen die einzelnen Prozeßphasen miteinander verkettet sind, bleibt der Ablauf der einzelnen disruptiven Zählrohrentladung im Idealfalle völlig unbeeinflußt von den anderen Gliedern der Entladungsfolge. Vorgegeben ist für sie eine bestimmte Anfangsspannung und eine bestimmte Elektrizitätsmenge. Die letzte ist durch die Kapazität derjenigen Elektrode, an der der hochohmige Widerstand liegt, und durch die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden begrenzt. Von dem geringen Elektrizitätsnachschub über den hochohmigen Widerstand hinweg während der vergleichsweise kurzen Dauer der Entladung kann in erster Näherung abgesehen werden. Die Eigentümlichkeit der Zählrohrentladung besteht nun darin, daß in jedem Zeitmomente eine unbegrenzte Elektrizitätsmenge aus diesem Reservoir für die Entladung zur Verfügung steht, so daß immer die maximale Strommenge hindurchgeht, die der jeweiligen Spannungsdifferenz und der jeweiligen Gasstreckenleitfähigkeit entspricht. Die Verminderung der Elektrizitätsmenge im Reservoir infolge der Entladung drosselt nicht unmittelbar die Stromstärke, sondern führt erst auf dem Umwege über eine Spannungserniedrigung zu einer Verminderung von Stromstärke und Leitfähigkeit und schließlich zum Abbruch des Entladungsvorganges. Die Elektrizitätsmenge dieses Reservoirs ist die unmittelbar zur Verfügung stehende Stromquelle, die durch das Zählrohr hindurch, ohne einen anderen Widerstand als den der Gasstrecke zu finden, entladen wird. Bei den stationären Gasentladungen ist in den Entladungskreis zwischen Stromquelle und Gasstrecke gewöhnlich noch ein besonderer Vorschaltwiderstand

eingelegt, der die willkürliche Regulierung der Stromstärke gestattet, die damit das primär Gegebene wird, dem sich Spannung und Gasstreckenleitfähigkeit anpassen müssen.

Die Arbeitsweise des Zählrohres mit seinen von außen ausgelösten diruptiven Einzelentladungen und die Eigenart des Stromkreises mit einem eingeschalteten hochohmigen Sperrwiderstand von etwa 10^9 bis $10^{10}\,\Omega$ gestatten es, quasistatisch bequem auf Spannungen am Zähler zu gelangen, die weit oberhalb der Einsatzspannung liegen. Man ist nicht gezwungen, einen gewünschten Entladungsprozeß durch Manipulationen im Stromkreise einzuleiten, die zur Entstehung von Stoßwellen, Schwingungen oder anderer dynamischer Vorgänge Veranlassung geben können. Die Entladung im Zähler erfolgt vielmehr auch bei erheblichen Überspannungen vom statischen Zustande aus. Nach einer Entladung durchläuft die am Zähler liegende Spannungsdifferenz bei der Wiederaufladung quasistatisch eine ganze Spannungsskale, was den Vergleich verschiedener kritischer Werte nebeneinander ermöglicht.

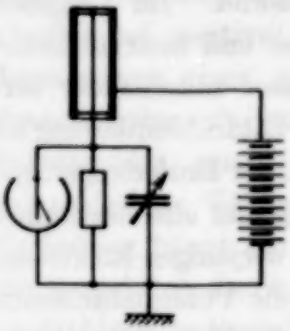


Fig. 1. Zählrohrschaltung.

Bei Ausführung der Experimente wurden im wesentlichen die üblichen Zählrohre und die übliche Schaltung benutzt (Fig. 1). Die beiden aus Messing bestehenden koaxialen Zylinderelektroden wurden mit feinstem Schmirgel abgerieben und mit Äther gereinigt. Sonst blieben sie unbehandelt. Sie waren etwa 12 cm lang, wurden aber durch weit ins Innere hineinreichende Hartgummistopfen verschlossen, so daß nur ein 2 cm langer wirksamer Bereich blieb[1]). Es war damit zu rechnen, daß die Zylinderoberflächen von dieser Kürze verhältnismäßig gleichmäßig beschaffen und äquidistant gelagert waren[2]). Der innere Durchmesser des Mantels betrug in der Regel 2,3 cm, während die Drahtstärke nach den Erfordernissen der Versuche in weiten Grenzen variiert wurde. Als Gasart wurde ausschließlich durch P_2O_5 getrocknete Luft verwendet.

Als Stromquelle des Schaltkreises wurden Anodenbatterien benutzt, deren Spannung durch ein Siemenssches Präzisionsvoltmeter dauernd kontrolliert wurde. Als Bremswiderstand diente ein auf seiten der Innenelektrode eingeschaltetes Xylol-Alkohol-Gemisch von etwa $2 \cdot 10^9$ bis $5 \cdot 10^9\,\Omega$.

---

[1]) J. A. van den Akker u. E. C. Watson, Phys. Rev. **37**, 1631—1638, 1931, Nr. 12.

[2]) Auf eine weitere Folge der geringen Länge des wirksamen Bereiches weist Medicus auf S. 355 seiner Arbeit hin (a. a. O.).

Die Spannungsverhältnisse der Innenelektrode wurden auf ein diesem Widerstande parallel befindliches Pohlsches Elektrometer übertragen und von einem Projektionsschirm, auf den das Fadenbild geworfen wurde, abgelesen. War lediglich die Abzählung der Entladungen erforderlich, so wurde an die Innenelektrode eine Verstärkerapparatur angeschlossen mit einer Telefunkenröhre 604 oder einer Thyratron als Ausgang[1]), die einen gewöhnlichen Telephongesprächszähler steuerte.

Die Entladungen wurden durch Bestrahlen mit einem Radiumpräparat erzeugt. Gegenüber den zahlreichen Radiumstrahlen des unweit vom Zähler befindlichen Präparates fielen bei den kleinen Abmessungen des Zählvolumens Höhenstrahlen nicht ins Gewicht, zumal wenn der Zähler überdies noch durch einen Bleipanzer gegen diese geschützt wurde. Ohne Präparat überwogen dagegen die Höhenstrahlen beträchtlich. Durch Nähern oder Entfernen des Präparats hatte man es daher in der Hand, beide Strahlenarten in ihrer Wirkung voneinander zu trennen.

2. Formen selbständiger Entladungen und ihre kritischen Zündspannungen. Die abzählbaren selbständigen Entladungen im Zählrohr treten in zwei gänzlich verschiedenen Formen auf, die als „Impulse" und als „Überschläge" bezeichnet seien. Die Impulse sind sinnfällig dadurch charakterisiert, daß bei ihnen die Löschspannung nicht sichtbar unter die Zündspannung, die gewöhnlich als „Einsatzspannung" bezeichnet wird, herabsinkt[2]). Bei den Überschlägen dagegen liegt die Löschspannung weit unterhalb ihrer Zündspannung und auch unterhalb der Einsatzspannung. Im Zusammenhang damit steht, daß der Mechanismus des Stromtransportes, rein phänomenologisch betrachtet, bei den Impulsen in jedem Augenblick merklich nur von der am Zylinder liegenden Spannungsdifferenz abhängt, bei den Überschlägen dagegen auch von der Vorgeschichte. D. h. bei den Impulsen entspricht während der Entladung einer bestimmten Potentialdifferenz in erster Annäherung auch eine bestimmte Leitfähigkeit der Gasstrecke, aber nicht bei den Überschlägen. Genauer läßt sich vielleicht sagen, daß bei den Impulsen die Spannungsverhältnisse unterhalb der Einsatzspannung stabil bleiben, während diese Stabilität bei den Überschlägen durch einen neu hinzukommenden Umstand zerstört

[1]) Die Röhren waren uns liebenswürdigerweise von der AEG. zur Verfügung gestellt worden und haben sich für unsere Zwecke recht gut bewährt. Vgl. hierzu W. Kolhörster, Naturwissenschaften **18**, 567, 1930, Nr. 24, und E. Lübcke, Elektrot. ZS. **52**, 1513—1517, 1931, Nr. 50.

[2]) Genauere Untersuchungen von Medicus mit dem Kathodenoszillographen haben inzwischen gezeigt, daß dies nur in erster Annäherung zutrifft (Zitat s. a. O.).

wird, der die Gasstrecke auch in diesem Bereich leitend macht und erst durch die Entladung selbst ins Leben gerufen worden ist. Bei einem Impuls handelt es sich also um einen unvollkommenen Durchschlag und bei einem Überschlag um einen vollkommenen, der in einem Kurzschluß besteht.

Es ist nur natürlich, daß man es in beiden Fällen mit ganz verschiedenen Stromstärken zu tun hat[1]). Bei den Impulsen bleibt die verhältnismäßig geringe Stromstärke während der Dauer der Entladung im wesentlichen konstant. Man kann dies durch einen einfachen Versuch schon am Elektrometerausschlag sichtbar machen. Legt man nämlich in der Schaltung der Fig. 1 dem Bremswiderstand Kondensatoren verschiedener Kapazität parallel, so daß das während der Entladung unmittelbar als Stromquelle dienende Elektrizitätsreservoir vergrößert wird, so ist sowohl die Geschwindigkeit als auch die Zeitdauer des Elektrometerausschlages bei gleicher Überspannung der jeweiligen Gesamtkapazität proportional. Bemerkenswert ist die augenfällige Konstanz der Geschwindigkeit des Ausschlages. Bei den Überschlägen treten viel stärkere Stromstärken auf, wie der gleiche Versuch unmittelbar lehrt.

Bei den Impulsen handelt es sich offenbar um Glimmfunken oder Koronaentladungen, weshalb die Einsatzspannung mit der Koronaeinsatzspannung oder der Glimmanfangsspannung identisch ist[2]). Die Überschläge aber sind Lichtbogenfunken, die bei größerer zur Verfügung stehender Elektrizitätsmenge oder, was das gleiche bedeutet, bei längerer Entladungsdauer in einen Lichtbogen übergehen würden. Die kritische Spannung, bei der Überschläge auftreten, ist die Zündspannung der Bogenfunken[3]).

Falls die Entladungen nur durch Ionen, die in die Entladungsbahn geraten, ausgelöst werden, erleiden die Impulse und die Überschläge in gleicher Weise Verzögerungen[4]). In diesem Falle eignen sich dann beide

---

[1]) Mit der Stromstärke der Zählrohrentladungen befaßt sich eine kürzlich erschienene Arbeit von F. Burger-Scheidlin, Ann. d. Phys. (5) **12**, 283—305, 1932, Nr. 3.

[2]) O. Klemperer, Phys. ZS. **29**, 948, 1928, Nr. 24; G. Medicus, a. a. O., S. 358. Die Bezeichnung Funkenpotential ist mehrdeutig.

[3]) Einen Überblick über das ganze Gebiet der Koronaentladungen gibt der zusammenfassende Bericht von G. Mierdel im Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XII, 3. Teil, S. 185—214, Leipzig 1929; vgl. auch E. Uhlmann, Arch. f. Elektrotechn. **23**, 323—350, 1930, Nr. 3.

[4]) Vgl. hierzu jüngst gemachte Beobachtungen von F. Bath u. W. Kaufmann, Naturwissenschaften **20**, 87, 1932, Nr. 5 und von R. Striegel, ebenda **20**, 205—206, 1932, Nr. 12.

Entladungsarten grundsätzlich zur Registrierung von Korpuskularstrahlen, nur daß nach einem Überschlag der Zähler für eine Weile seine Fähigkeit verliert, auf einen neuen Strahl anzusprechen. Erst nämlich muß die unterschrittene Einsatzspannung wieder erreicht sein. Nun hat man es aber nicht nur mit solchen Entladungen zu tun, die erst durch die Primärionisation von Korpuskularstrahlen künstlich hervorgerufen werden. Daneben kommt es auch zu selbständigen Entladungen, die ohne einen ersichtlichen Grund erfolgen. Solche spontanen Entladungen können sich in geringer Anzahl unter die durch Strahlen ausgelösten mischen und die Ergebnisse der Registrierungen fälschen, sie können aber auch plötzlich in großer Zahl auftreten und jede Registrierung unmöglich machen.

Die Zündspannung der Überschläge liegt in der Regel oberhalb der Einsatzspannung der Impulse. In dem einen Grenzfalle, wo sie mit der Einsatzspannung zusammenfällt, gibt es überhaupt keine Impulse; der Zähler ist dann mit Rücksicht auf die lange Zeit der Regeneration für meßtechnische Zwecke nicht gut brauchbar. Auch scheinen bei einer Registrierung von Überschlägen spontane Entladungen leichter zu stören als bei einer solchen von Impulsen. In dem anderen Grenzfalle liegt die Zündspannung der Lichtbogenfunken oberhalb der Grenze, wo zahllose spontane Impulse ein weiteres quasistatisches Steigen der Spannung verhindern, weshalb die Zündspannung der Bogenfunken durch das langsame Aufladen über den hochohmigen Widerstand praktisch überhaupt nicht mehr zu erreichen ist. Nur in dem zwischen beiden Grenzen befindlichen Bereiche ist der Zähler für Registrierungen in der üblichen Weise brauchbar.

Liegt die Betriebsspannung oberhalb der Zündspannung der Bogenfunken, so erfolgt nach einer gewissen Verzögerungszeit zunächst ein Überschlag, der die am Zähler liegende Spannung weit herabsetzt. Wird bei der Wiederaufladung die Einsatzspannung überschritten, so kann grundsätzlich eine neue Entladung ausgelöst werden. Welche Entladungsform nun aber durch das nächste ionisierende Elektron tatsächlich ausgelöst wird, das hängt davon ab, ob im Moment der Auslösung die Zündspannung des Bogenfunkens schon wieder erreicht ist oder noch nicht. Bei längerer Registrierdauer ist sowohl mit dem einen wie mit dem anderen Falle zu rechnen, weshalb im allgemeinen beide Entladungsarten nebeneinander auftreten werden. Die entsprechenden Potentialverhältnisse zeigt schematisch Fig. 2. Eine photographische Aufnahme des durch eine Zylinderlinse auf einen laufenden Film projizierten Elektrometerfadens gibt die Fig. 3. Bei ihr wird das Bild der tatsächlichen Potentialverhältnisse infolge

der Trägheit des Fadens, die je nach dem Betrage der Überspannung zu verschieden großen Ausschlägen führt, etwas gestört.

Es fragt sich zunächst, ob die Zündspannungen dem Zähler eingentümliche kritische Werte sind, oder ob sie vielleicht mit der zur Verfügung stehenden Elektrizitätsmenge schwanken und damit auch von den Elementen des Stromkreises abhängen. Experimentell ist diese Frage für den vorliegenden Fall des Zählrohrkreises am ehesten in der Weise zu beantworten, daß dem Bremswiderstand ein variabler Kondensator parallel gelegt wird, durch den die für eine Entladung zur Verfügung stehende Elektrizitätsmenge in weiten Grenzen beliebig vergrößert werden kann. Weit weniger empfehlenswert wäre eine Verringerung des hochohmigen Vorschaltwiderstandes, wodurch der Elektrizitätsnachschub während des Entladungsvorganges vermehrt würde. Der Widerstand müßte dann für

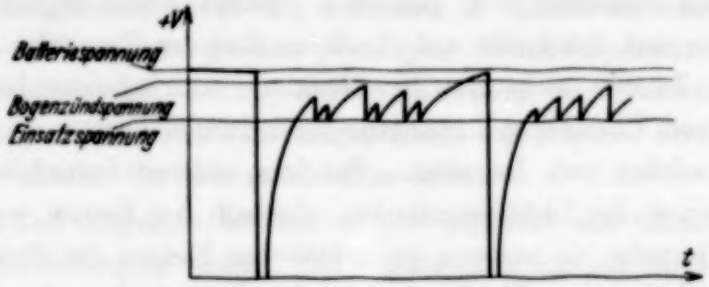


Fig. 2. Potentialverhältnisse des Zählerdrahtes (schematisch).

den erforderlichen Stromtransport so gering gemacht werden, daß er seinen Charakter als Bremswiderstand verlieren und das einwandfreie Arbeiten des Zählers in Frage gestellt würde.

Es zeigt sich, soweit dies auf dem vorgeschlagenen Wege festgestellt werden kann, daß die Einsatzspannung ein nur durch die Beschaffenheit des Zählers bestimmter kritischer Wert ist, unabhängig von der durch die Elektrizitätsmenge gegebenen Entladungsdauer. Wenn natürlich auch, genau genommen, die Ausbildung eines Impulses eine bestimmte Elektrizitätsmenge erfordert, die nicht unterschritten werden darf[1]), so ist diese doch so gering, daß sie in der Zählrohrschaltung, wo die Kapazität nicht beliebig klein gemacht werden kann, immer vorhanden ist. Anders bei der Zündspannung des Lichtbogenfunkens, die eine weit größere Elektrizitätsmenge erfordert. Diese kritische Spannung schwankt denn auch sichtbar, und zwar sinkt sie mit wachsender Elektrizitätsmenge auf einen bestimmten

[1]) M. Steenbeck, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **9**, Heft 1, S. 42—72, 1930.

Grenzwert, den sie nicht mehr unterschreitet und der im allgemeinen nicht mit der Einsatzspannung zusammenfällt. Man macht also die Beobachtung, daß der Einsatz der Überschläge bei kleiner werdender Kapazität immer höher zu liegen kommt. Ist die Kapazität zu gering, kommt es überhaupt kaum noch zur Ausbildung eines Überschlages. Dies wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß für die Ausbildung eines Lichtbogenfunkens auch oberhalb einer bestimmten Grenzspannung noch eine gewisse Entladungsdauer bzw. eine verhältnismäßig große Elektrizitätsmenge zur Verfügung stehen muß. Da nun die Elektrizitätsmenge durch das Produkt aus Potential und Kapazität gegeben ist, läßt sich ihr Wert durch Erhöhung entweder des Potentials oder der Kapazität steigern, und daher kann auch trotz sehr geringer Kapazität durch genügende Steigerung der Spannung der Lichtbogenfunken immer erzwungen werden. Die Zündspannung des Lichtbogenfunkens ist also variabel, sinkt aber niemals unter einen Grenzwert herab: die Zündspannung des Lichtbogens.

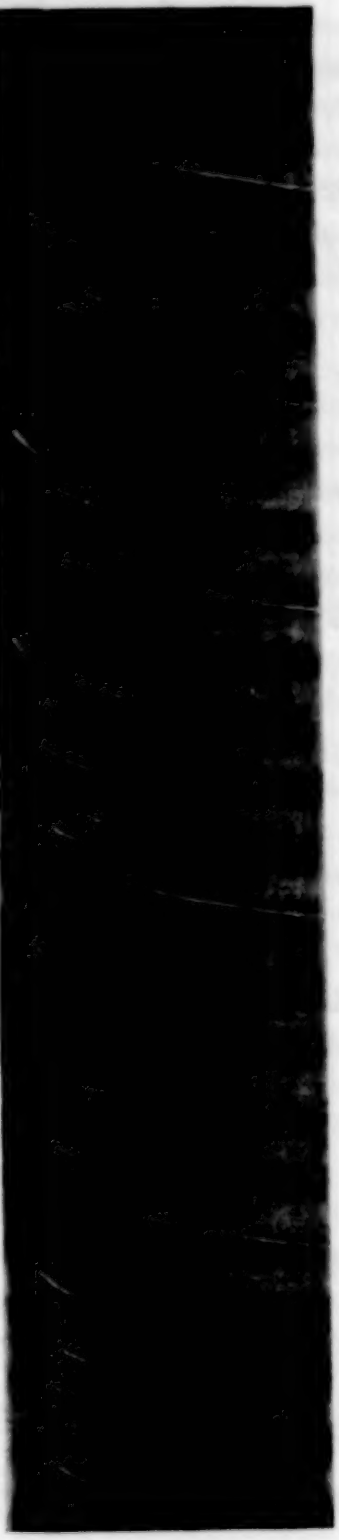


Fig. 3. Potentialverhältnisse des Zählerdrahtes (photographiert).

Bei den Versuchen wurde die Kapazität von einem unteren Wert, der nur wenige Zentimeter betrug und natürlich mit den Rohrabmessungen wechselte, bis zu etwa 100000 cm gesteigert. Jedoch blieb auch bei größter Kapazität der Impulsbereich bestehen. In diesem festbegrenzten Bereiche kam es auch bei langer Dauer eines Impulses weder bei negativer noch bei positiver Entladung zur Ausbildung eines Lichtbogenfunkens oder zum Abreißen der Entladung[1]). Bei dem Nachweis durch das

[1]) Diese Tatsache widerlegt die Abreißtheorie von Curtiss.

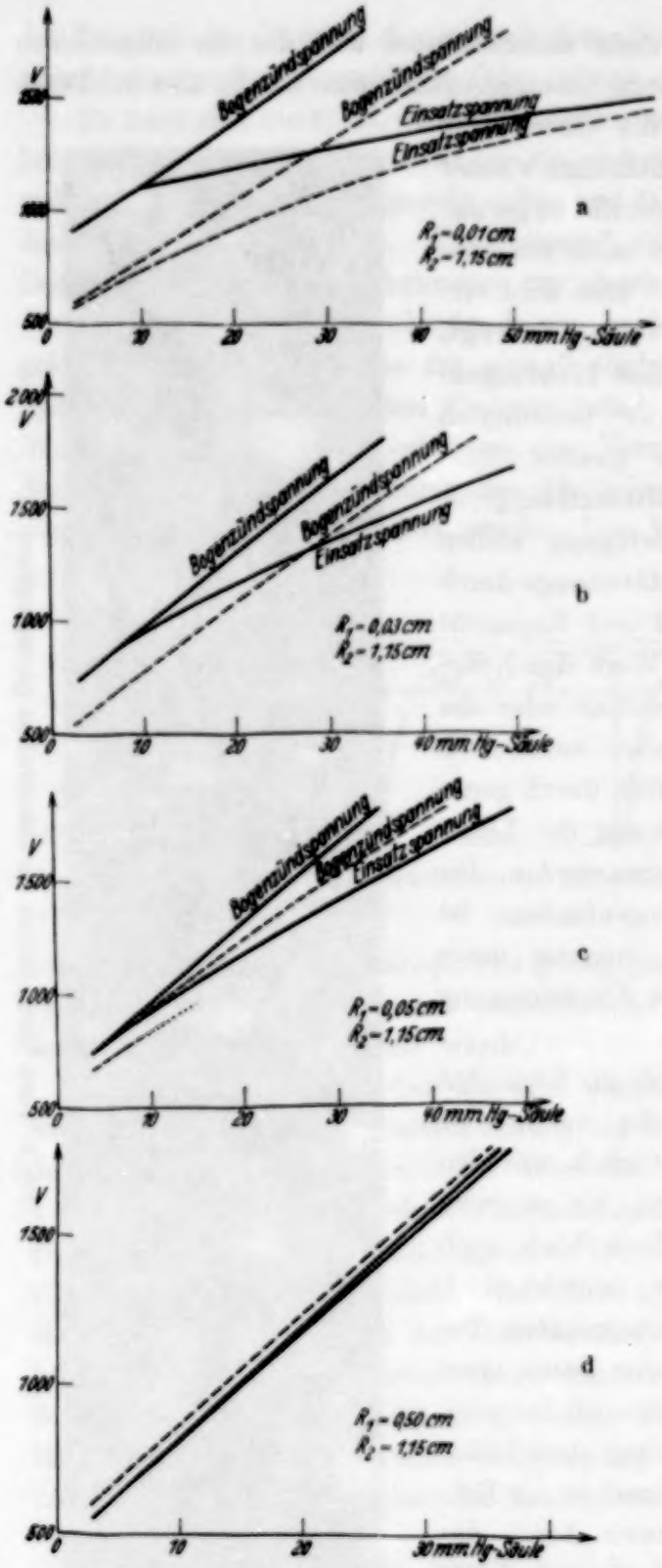


Fig 4 a—d. Abhängigkeit der Grenzspannungen vom Gasdruck für verschiedene Drahtstärken.

Zuschalten eines Kondensators ist nur darauf zu achten, daß sich keine intermittierenden oder diskontinuierlichen Entladungen ausbilden.

Es ist nun von Interesse, die kritischen Spannungen in ihrer Abhängigkeit von den sie bestimmenden Faktoren systematisch zu untersuchen. Einen Ausschnitt aus dem Untersuchungskomplex liefern die Fig. 4a bis 4d, in denen die kritischen Werte in ihrer Abhängigkeit vom Gasdruck für verschiedene Elektrodendurchmesser eingetragen sind[1]). Die Kurven für positive Entladung sind ausgezogen, diejenigen für negative Entladung gestrichelt gezeichnet. Die Bogenzündspannung liegt immer oberhalb der Einsatzspannung. Ist ein Impulsbereich vorhanden, so wächst er innerhalb des untersuchten Druckbereiches mit wachsendem Druck.

Die kritischen Grenzspannungen sind in erster

[1]) Vgl. hierzu verschiedene Arbeiten von F. W. Peek, zitiert bei G. Mierdel, a. a. O.

Linie durch Gasart, Gasdruck und Zylinderradien gegeben. Diese Faktoren sind leicht bestimmbar, aber keineswegs die einzigen, die auf die Zündspannungen von Einfluß sind. Es zeigt sich nämlich, daß Zähler, die äußerlich vollkommen gleichartig scheinen, doch recht verschiedene kritische Werte liefern können. Und ganz besonders stark sind die Schwankungen infolge der Tätigkeit eines Zählers. Die Werte wechseln nämlich sowohl während des Verlaufs einer einförmigen Arbeitsweise als auch durch Änderung der Arbeitsweise. Im letzten Falle hängen Größe und Vorzeichen der Änderung wieder davon ab, mit welcher Polung der Zähler zuletzt gearbeitet hat und ob hierbei Impulse oder Überschläge erzeugt worden sind. Die Abweichungen können gut 10% der Gesamtspannung oder noch mehr betragen[1]).

Als Ursache der Schwankungen kommt offenbar eine Anzahl verschiedener Faktoren in Frage. Erwähnt seien geringe Gaszusätze, sogenannte Vergiftungen[2]), die Verschiedenheit des Elektrodenmaterials, insbesondere seine Vorgeschichte und sein Gehalt an absorbierten Gasen, die Verschiedenheit der Elektrodenoberfläche bezüglich der Glätte und der Gasbeladungen, lokale Schwankungen der Elektrodentemperatur infolge der Entladungen. Jedenfalls handelt es sich in der Hauptsache um die Wirkung geringster Stoffmengen, vielleicht oft nur um wenige Moleküle, die Einfluß auf den Mechanismus des Stromtransportes besitzen. Da sich diese der unmittelbaren Beobachtung entziehen, sind sie nicht in jedem Falle leicht festzustellen. Verhältnismäßig geringen Einfluß auf die Grenzspannungen scheint dagegen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft zu besitzen, wenigstens solange er nicht höher ist als derjenige gewöhnlicher atmosphärischer Luft und nicht geringer, als es sich durch Trocknung mit P_2O_5 erreichen läßt[3]).

Mit Rücksicht auf die Schwankungen ist es klar, daß die für spezielle Zählerindividuen mitgeteilten Kurven keine allgemeingültige Bedeutung besitzen und auch bei äußerlich scheinbar gleichartigen Zählertypen von Fall zu Fall wechseln werden. Jedoch geben sie den charakteristischen Verlauf der Grenzlinien, insbesondere ihre gegenseitige Lage recht gut wieder und lassen auch den Einfluß des Gasdruckes und der Zylinderradien erkennen. Die einzelnen Figuren geben immer aus dem Grunde die Abhängigkeit vom Gasdruck, weil sich dieser leicht verändern läßt, ohne daß sich die unkontrollierbaren Faktoren mitzuverändern brauchen. Eine

[1]) Vgl. z. B. E. Dubois, C. R. **123**, 224, 1921.

[2]) L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601—608, 1930, Nr. 191; **5**, 115—123, 1930, Nr. 191; W. Voege, Ann. d. Phys. (4) **18**, 611, 1905.

[3]) Allerdings beeinträchtigt die Luftfeuchtigkeit die Lebensdauer der Zähler.

Änderung der Zylinderdimensionen würde dagegen auch eine Änderung unkontrollierbarer Faktoren mit sich bringen, so daß man dabei keine gleichmäßig verlaufenden Kurven erhalten könnte[1]). Immerhin ist auch der Einfluß der Zählerabmessungen durch Vergleich der verschiedenen Figuren miteinander recht gut erkennbar.

Die verschiedenen Bilder zeigen eine Reihe gemeinsamer Züge. Zunächst sieht man, daß der Impulsbereich in dem untersuchten Druckgebiet nicht nur mit dem Druck, sondern auch mit zunehmender Dissymmetrie der Elektroden wächst. Bei den üblichen Zählerdimensionen und bei den für meßtechnische Zwecke angewendeten Drucken hat man es mit einem großen Impulsbereich zu tun, so daß beim praktischen Arbeiten Überschläge meist nicht zu befürchten sein werden. Sämtliche Zündspannungen steigen mit wachsendem Druck. Die Unterschiede zwischen den kritischen Spannungen bei verschiedener Polung sind, wie zu erwarten, besonders kraß bei großer Dissymmetrie der Elektroden, da bei völlig symmetrischer Anordnung derselben der Einfluß der Polarität verschwinden muß. In dem untersuchten Druckbereich sind bei großer Dissymmetrie für die negative Entladung erheblich geringere Spannungen erforderlich als für die positive. Bei größer werdender Symmetrie verringern sich die Unterschiede, und schließlich kommen die Kurven der negativen Entladungen sogar über diejenigen der positiven zu liegen[2]). Alle Kurven sind leicht gekrümmt, und zwar konkav nach der Abszisse zu.

Obwohl die Kurven meist einen gleichförmigen und stetigen Verlauf besitzen, scheinen auch Unstetigkeiten vorzukommen. Beispielsweise springt die Kurve der negativen Entladung in der Fig. 4c plötzlich um ein beachtliches Stück. Die beiden Kurvenäste haben aber keine bestimmten Endpunkte, sie besitzen vielmehr eine Fortsetzung, wo der Zustand labil ist (in der Figur punktiert gezeichnet)[3]).

Es wurden noch die kritischen Spannungen für einen Zähler gemessen, dessen beide Elektrodenradien etwa das 1,8fache derjenigen der Fig. 4d betrugen. Die Ergebnisse zeigt Fig. 5. Werden die Werte beider Figuren wechselseitig in der Weise aufeinander übertragen, daß die Abszissen auf Grund des Townsendschen Ähnlichkeitssatzes passend gewählt werden,

---

[1]) Die Abhängigkeit von den Zylinderdimensionen geben F. W. Peek, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **35**, Teil II, 787, 1916, Nr. 1 und E. Uhlmann, a. a. O.

[2]) Vgl. hierzu die Arbeiten von V. Schaffers, F. W. Lee u. B. Kurrelmeyer, zitiert bei G. Mierdel, a. a. O.; ferner E. Uhlmann, a. a. O.

[3]) Dies wird auch wahrscheinlich gemacht durch das bekannte Diagramm von W. Weicker, Elektrot. ZS. **32**, 437, 1911, Fig. 15.

so zeigt sich im Rahmen der erwähnten Schwankungen gute Übereinstimmung des Verlaufes sämtlicher Kurven.

Bei den Zählrohrentladungen sind zwei wesentlich verschiedene Arten der Bogenzündung zu unterscheiden. Entweder ist der Bogenzündspannung ein Impulsbereich vorgelagert oder nicht. In beiden Fällen entsteht der Bogenfunken auf verschiedenem Wege. Im Impulsbereich führt der Glimmstrom zur Ausbildung von Raumladungen und damit zu einer Feldverzerrung, aber noch nicht zur Bogenzündung. Wird die Spannung von hier aus weiter bis zur Bogenzündspannung gesteigert, so beginnt plötzlich die besondere für den Bogenfunken typische Art der Elektronenauslösung[1]). Die kritische Zündspannung bezieht sich hierbei auf einen ganz bestimmten verzerrten Feldverlauf, der nicht mit dem statischen übereinstimmt[2]).

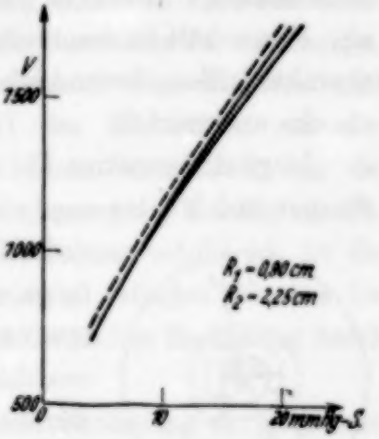


Fig. 5. Abhängigkeit der Grenzspannungen für einen Zähler mit größerem Außenzylinder.

Ist kein Impulsbereich vorhanden, so setzt bei der Zündung zunächst doch nur eine Glimmentladung ein[3]), aus der dann erst mittelbar der Funken entsteht. Man kann jetzt aber annehmen, daß der völlige Durchbruch auch vorher bei einer niederen Spannung erfolgt wäre, wenn bei dieser ein Glimmstrom mit seinen Begleiterscheinungen schon bestanden hätte. Die eigentliche auf einen solchen Zustand bezügliche Bogenzündspannung liegt jetzt unterhalb der Koronaanfangsspannung. Es kommt beim Fehlen des Impulsbereiches durch das auslösende Moment der Glimmentladung gewissermaßen zu einem „verspäteten" Bogenfunken.

Der Charakter der Bogenzündung ohne vorgelagerten Impulsbereich ist also von dem mit einem solchen verschieden, was in den Oszillogrammen zum Ausdruck kommen muß. Besteht ein Impulsbereich, so sind die Prozeßphasen voneinander getrennt, während sie beim Fehlen eines solchen in undurchsichtiger Weise miteinander verquickt sind. Jedenfalls hat man es bei der Trennung der Glimmanfangsspannung von der Bogenzündspannung durch einen dazwischenliegenden Impulsbereich mit klareren Verhältnissen zu tun, die leichter Aufschlüsse zu geben vermögen.

[1]) J. v. Issendorff, M. Schenkel u. R. Seeliger, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 9, Heft 1, S. 73—114, 1930; W. Ramberg, Ann. d. Phys. (5) **12**, 319—352, 1932, Nr. 3.

[2]) E. Uhlmann, a. a. O. S. 335, Fig. 15.

[3]) W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **20**, 625, 1928.

Ein anderes Charakteristikum dieser Entladungsstrecke, ihre Dissymmetrie und die damit verbundene Bedeutung der Polarität, gestattet eine vielseitige Untersuchung des Mechanismus des Stromanstieges, der noch keineswegs geklärt erscheint[1]). Die Aufbauzeit des Funkens, die je nach der Polung und dem Grade der Dissymmetrie sehr verschieden groß sein muß, kann für die verschiedenen Verhältnisse sowohl berechnet als auch experimentell gemessen werden.

Hier soll auf diese Möglichkeiten, die Aufnahmen mit dem Kathodenoszillographen erfordern, nur hingewiesen werden.

3. Die Impulszahl bei negativer Entladung. Die Impulszahl eines guten Zählers hängt in hohem Maße von der Polung der angelegten Spannung ab. Man erhält in den beiden möglichen Fällen ganz verschiedene Impulscharakteristiken, denen auch ganz verschiedene Vorgänge in der Entladungsstrecke entsprechen.

Liegt der negative Pol am Gehäuse, so ergibt sich die bekannte von Geiger und Müller angegebene Abhängigkeit von der Spannung, die sich dadurch auszeichnet, daß die Impulszahl nur anfangs steigt, um bald, nach etwa 30 Volt Überspannung, in einem weiten Bereich von der Spannung unabhängig zu bleiben[2]). Dieser Umstand macht den Zähler für die übliche Registrierung aller eindringenden Korpuskularstrahlen geeignet. Bei negativer Entladung erhält man erheblich weniger Impulse, deren Zahl auch unter allen Umständen stark spannungsabhängig ist.

Fig. 6. Querschnitt durch den Zähler.

Dieses Ergebnis ist nach den Vorstellungen, die man sich von der Entstehung eines Impulses gemacht hat, qualitativ ohne weiteres verständlich. Der Bereich, in dem Stoßionisation stattfindet, ist auf die Nachbarschaft des Drahtes beschränkt. Er besitzt die Gestalt eines koaxialen Hohlzylinders, dessen innerer Radius der Drahtradius R_1 (Fig. 6) ist und dessen äußerer Radius r von dem Gasdruck, der Gasart, den Zählerdimensionen, der Spannung und anderen Faktoren abhängt. Die Spannung sei so bemessen, daß nur negative Ionen, aber keine positiven durch Zusammenstoß ionisieren, wie es in einem weiten Bereich der Fall ist. Ist so gepolt, daß die negativen Teilchen zum Drahte fliegen, so müssen sie immer durch den Bereich der Stoßionisation hindurch, wo sie neue Ionen bilden. Liegt

[1]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696—704, 1929; N. Kapzov, ebenda **75**, 380—390, 1932.

[2]) H. Geiger u. Walther Müller, a. a. O.

aber der positive Pol am Gehäuse, so daß die negativen Teilchen zu diesem wandern, so passieren sie nur dann den Bereich der Stoßionisation bzw. einen Teil desselben, wenn sie innerhalb dieses Bereichs erzeugt sind[1]). Werden also durch einen Korpuskularstrahl primäre Ionen im Innern des Zählers gebildet, so findet bei positiver Entladung jedesmal Stoßionisation statt, bei negativer jedoch nur dann, wenn zum mindesten einige der primären Ionen im Bereich der Stoßionisation entstehen.

Kommt es zur Stoßionisation, so wird der Strom der primären Ionen durch die durch Stoß neu gebildeten Ionen verstärkt. Wir befinden uns aber zunächst noch im Multiplikationsbereich der Spannung[2]), in dem es noch nicht zu einer selbsttätigen Entladung kommt. Eine solche ist erst dann möglich, wenn einerseits der Multiplikationsfaktor für ein einziges, den ganzen Bereich der Stoßionisation durchlaufendes Elektron und andererseits die Befreiungswahrscheinlichkeit der Elektronen aus der Kathode so groß werden, daß die positiven Ionen ausreichen, um die negativen Teilchen zu regenerieren, die an ihrer Erzeugung beteiligt sind[3]). Die kritische Grenzspannung, bei der diese Bedingung erfüllt ist, ist die Einsatzspannung. Oberhalb der Einsatzspannung befinden wir uns im Auslösebereich der Spannung, in dem die unselbständige Entladung durch die selbständige abgelöst wird.

Wie bereits erwähnt, durchläuft bei positiver Entladung ein langsames aus der Zylinderwand losgelöstes Sekundärelektron, das zum Draht hingezogen wird, immer den gesamten um den Draht befindlichen Bereich der Stoßionisation. Deshalb kann bei Spannungen, die oberhalb des Durchbruchpotentials liegen, grundsätzlich jeder ionisierende Korpuskularstrahl einen Impuls auslösen. Tatsächlich scheint dies auch für einen guten Zähler zuzutreffen, wofern die Einsatzspannung wenigstens um etwa 30 Volt überschritten wird. Es kann dies mit großer Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden, daß von da an keine merkliche Steigerung der Impulszahl mehr erfolgt.

Bei negativer Entladung werden die langsamen Sekundärelektronen vom Drahte abgestoßen. Es gelangen also keine negativen Ionen in den Bereich der Stoßionisation, die nicht schon in ihm erzeugt werden, und auch von diesen wenigen werden nur diejenigen eine selbsttätige Entladung auslösen können, die von einer so tief im Innern dieses Gebietes gelegenen Stelle kommen, daß sie bei ihrer Wanderung einen ausreichend

[1]) E. Uhlmann, a. a. O. S. 333ff.
[2]) H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753—760, 1928.
[3]) Walther Müller, ZS. f. Phys. **48**, 624—646, 1928.

langen Weg innerhalb desselben zurücklegen. Es muß nämlich die von ihnen auf diesem Wege gebildete Lawine positiver Ionen ausreichen, um wenigstens ein Elektron aus dem Drahte auszulösen, das durch Bildung einer neuen Trägergeneration den Stromtransport aufrechterhält. Es ist klar, daß man bei negativer Entladung immer weniger Impulse erhalten muß als bei positiver. Mit wachsender Spannung wird die Impulszahl zunehmen, da sich der Bereich der Stoßionisation vergrößert. Befindet man sich nur wenig über der Einsatzspannung, so muß die Impulszahl sehr gering sein, da dann nur sehr wenige Strahlen die erforderlichen Bedingungen erfüllen. Die Ergebnisse des Experimentes, die wir nun mitteilen wollen, halten sich durchaus im Rahmen dieser Überlegungen.

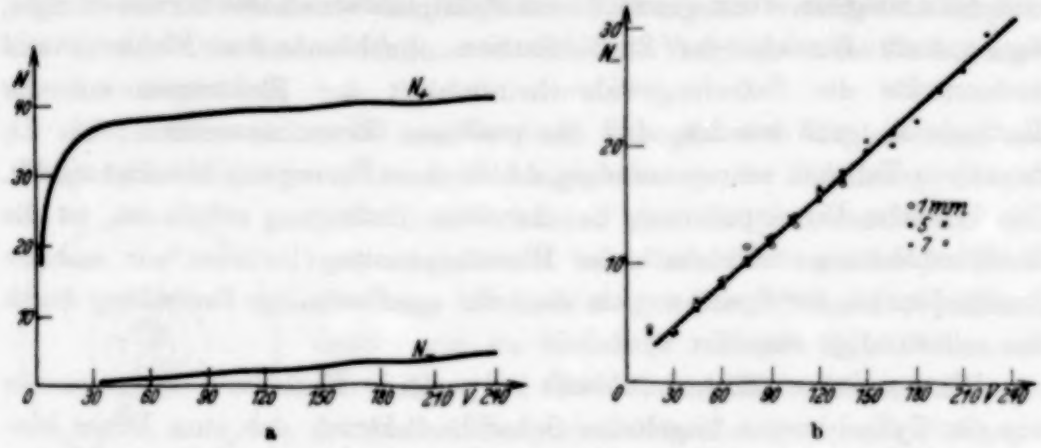


Fig. 7 a und b. Impulscharakteristik bei positiver und bei negativer Entladung.

In den Fig. 7a und 7b sind zwei Impulscharakteristiken aufgezeichnet, wie man sie bei ein und demselben Zähler bei verschiedener Polung erhält. Und zwar handelt es sich um denselben Zähler, auf den sich die Fig. 4a bezieht, also um denjenigen mit dem geringsten Drahtdurchmesser. Als Abszisse ist die Überspannung U in Volt gewählt; der Nullpunkt fällt also mit der Einsatzspannung und mit dem Kurvenanfang zusammen. Natürlich sind die jeweiligen Einsatzspannungen immer verschieden groß, was in dieser Darstellung nicht zum Ausdruck kommt. Auf den Ordinaten sind die Entladungszahlen N_+ und N_- in verschiedenen Zeiteinheiten aufgetragen. Um beide quantitativ miteinander vergleichen zu können, enthält die Fig. 7a beide im gleichen Maßstabe. N_+ und N_- können sich aus Impulsen oder Überschlägen zusammensetzen. Überschreitet nämlich die Spannung die Bogenzündspannung, so werden die Impulse durch Überschläge abgelöst. Die Kurve der positiven Entladung bezieht sich auf einen Druck von 50 mm Quecksilber, diejenige der negativen auf einen Druckbereich von 10 bis

70 mm. Die bei negativer Entladung gemessenen Daten sind in der beistehenden Tabelle enthalten. Die Registrierdauer betrug jeweils 20 bis 25 Minuten.

Impulszahl bei negativer Entladung für verschiedene Drucke.

U Volt	Druck in mm Hg-Säule					Gemittelt aus
	10	20	30	50	70	
15	2,49	4,71	3,94	4,14	2,87	etwa 73 J
30	4,73	4,79	3,95	4,10	4,24	80
45	6,51	6,70	6,60	6,31	7,02	120
60	8,57	7,18	7,78	8,59	8,21	160
75	12,04	10,14	9,27	10,45	9,95	200
90	11,51	11,30	11,35	12,30	12,11	235
105	13,28	15,69	13,50	13,98	14,17	271
120	16,05	13,95	15,80	16,74	15,74	310
135	16,92	17,93	17,34	17,62	18,07	350
150	—	—	20,39	19,78	21,28	388
165	—	—	19,96	20,07	20,85	426
180	—	—	23,93	22,03	—	465
195	—	—	—	24,84	—	504
210	—	—	—	26,71	—	543
225	—	—	—	29,78	—	580
240	—	—	—	30,95	—	620

An den Figuren zeigen sich unsere oben ausgesprochenen Vermutungen qualitativ sofort bestätigt. Interessant ist aber der tatsächliche Verlauf der Kurven innerhalb des verbleibenden Spielraumes. Bei positiver Entladung verläuft die Kurve etwa so, wie es von einem guten Zähler zu erwarten ist. Bei der uns hier besonders interessierenden negativen Entladung ergibt der experimentelle Befund fünf bemerkenswerte Tatsachen: 1. Die Kurve verläuft geradlinig. 2. Sie beginnt ungefähr im Nullpunkt. 3. Die Impulszahl bei negativer Entladung ist gering im Vergleich mit derjenigen bei positiver Entladung. 4. Der Kurvenverlauf ist zum mindesten innerhalb des untersuchten Bereichs unabhängig vom Druck. 5. Er ist auch unabhängig von der Entladungsart, d. h. die Charakteristik ändert sich in keiner Weise, wenn bei Variation des Druckes die Bogenzündspannung überschritten wird und die Impulse dabei durch Überschläge abgelöst werden.

Verständlich ist nach unseren bisherigen Ausführungen ohne weiteres der letzte Punkt, besonders wenn man bedenkt, daß der Bogenentladung eine Glimmentladung vorausgeht[1]). Die anderen vier besagen, daß die Impulszahl sich durch eine Beziehung von der Form $N_- = U \cdot \operatorname{tg} \alpha$ ausdrücken läßt, wobei α einen vergleichsweise kleinen Wert besitzt und vom Drucke unabhängig ist.

[1]) W. Rogowski u. R. Tamm, a. a. O.

Um diese Beziehung erklären zu können, sei zunächst untersucht, welcher Art die Vorgänge im Gebiete der Stoßionisation sind, die zur Entstehung primärer Ionen führen können. Die unmittelbare Wirkung der γ-Strahlen kann mit Rücksicht auf deren geringe Ionisierungsfähigkeit und diejenige der α-Strahlen mit Rücksicht auf deren geringe Zahl zunächst vernachlässigt werden. In der Hauptsache kommen hierfür nur β-Strahlen in Betracht, und zwar entweder primäre Photoelektronen oder die von diesen sekundär und tertiär aus den Wänden losgelösten Elektronen. Für die Ionenbildung aller dieser Elektronen verschiedener Geschwindigkeit im Bereich der Stoßionisation sind drei Faktoren maßgebend, nämlich die Eindringungstiefe der Elektronenbahn in das Gebiet der Stoßionisation, die Bahnlänge in diesem Gebiet und die pro Längeneinheit der Bahn erzeugte Ionenmenge.

Nun besitzen die aus dem Außenzylinder sekundär und tertiär losgelösten Elektronen in der Mehrzahl wahrscheinlich eine zu geringe Geschwindigkeit, um in das unter den vorliegenden Verhältnissen eng begrenzte Gebiet der Stoßionisation eindringen zu können; sie werden größtenteils vorher durch das Feld zurückgeworfen, so daß sie an der Impulserzeugung nicht beteiligt sind. Wir wollen sie vernachlässigen und nur die unmittelbar lichtelektrisch ausgelösten Elektronen berücksichtigen.

Diese schnellen Elektronen werden in dem Bereich der Stoßionisation höchstens einzelne Ionen bilden, so daß weniger deren Zahl für den Umfang der ersten Trägerlawine bestimmend sein wird, als vielmehr deren Abstand h von der Gebietsgrenze r, der einen Mindestbetrag überschreiten muß. Man kann sich daher im Innern des Bereichs r ein kleineres Gebiet mit dem Radius ϱ (Fig. 6) abgegrenzt denken, innerhalb dessen ein primäres Ionenpaar gebildet werden muß, damit es zur selbständigen Entladung kommen kann. $h = r - \varrho$ ist der Mindestbetrag, den ein negatives Ion durchfliegen muß, um die für die Aufrechterhaltung des Entladungsmechanismus erforderliche positive Ionenlawine zu erzeugen. ϱ rückt mit wachsender Spannung gleich der Grenze des Bereichs der Stoßionisation r immer weiter nach außen. Diejenige Spannung, bei der die fiktive Grenze ϱ mit der Drahtbegrenzung zusammenfällt, ist die Einsatzspannung V.

Die Photoelektronen, die in das durch ϱ abgegrenzte Gebiet eindringen und es in erster Annäherung geradlinig durcheilen, besitzen zwei verschiedene Entstehungsherde, den Innen- und den Außenzylinder. Zwar werden von dem Drahte wegen seiner geringen Oberfläche nur wenig Elektronen losgelöst, diese passieren aber sämtlich das betreffende Gebiet, während von den vielen aus der Wand losgelösten nur ein Bruchteil hineingelangt. Ver-

gleicht man die beiderseitigen Anteile miteinander und berücksichtigt noch die verschiedenen Weglängen, so ergibt sich auf Grund einer einfachen geometrischen Betrachtung für das Verhältnis der von den „Drahtelektronen" zu den von den „Zylinderelektronen" innerhalb des betreffenden Gebietes gebildeten Ionen etwa $R_1 : \varrho$. Die Anteile sind demnach von der gleichen Größenordnung. Es ist allerdings bei dieser Überschlagsrechnung weder in Betracht gezogen, daß auch aus dem Stopfen Elektronen lichtelektrisch losgelöst werden, noch daß nicht alle von den äußeren Wänden herrührenden Elektronen das Feld des Drahtes überwinden werden, sei es, daß sie von vornherein eine zu geringe Geschwindigkeit gegen die Feldrichtung besitzen, sei es, daß sie durch Absorption, Zerstreuung usw. zu stark verlangsamt sind. Wir beschäftigen uns zunächst mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit der Drahtelektronen.

Die Zahl der von den Drahtelektronen gebildeten Ionenpaare wächst proportional mit der Breite $\varrho - R_1$ und mit dem Druck p. Daher ist der ihnen entsprechende Anteil der Impulszahl

$$N'_- = C_2 \cdot p(\varrho - R_1),$$

wobei C_2 ein Proportionalitätsfaktor ist. Um die Abhängigkeit des variablen Radius ϱ von U und von p zu klären, sei zunächst untersucht, was bei einer Änderung dieser beiden Größen mit r geschieht. Die Grenze r ist bei einem bestimmten Zähler durch den Wert der Feldstärke $\mathfrak{E}$ definiert. Dort, wo diese den zur Stoßionisation erforderlichen Betrag überschreitet, beginnt der Bereich r. Nun ist nach einer bekannten Formel

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{r} \cdot \frac{V}{\ln \frac{R_2}{R_1}}.$$

Wächst V um U, so nimmt r um Δr zu, und man erhält

$$\Delta r = U \frac{r}{V}.$$

Dies bezieht sich auf den Druck 1. Setzt man die beim Druck p zur Stoßionisation erforderliche Feldstärke $\mathfrak{E}'$ in erster Annäherung dem Drucke proportional, also

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} \cdot p,$$

so ergibt sich entsprechend

$$\Delta r' = U \frac{r'}{V'} = U \frac{r}{V} \cdot \frac{1}{p} \equiv C_4 \frac{U}{p}.$$

Nun ändert sich mit der Spannung und dem Drucke auch h um einen geringen Betrag Δh. Setzt man diesen ganz analog der Spannung direkt und dem Drucke umgekehrt proportional, was in erster Annäherung berechtigt sein dürfte, also

$$\Delta h = - C_5 \frac{U}{p},$$

so wird

$$\Delta \varrho = \Delta r - \Delta h = (C_4 + C_5) \frac{U}{p}.$$

Es ist also

$$\varrho = R_1 + \Delta \varrho = R_1 + (C_4 + C_5) \frac{U}{p}$$

und schließlich für $C_1 = C_4 + C_5$

$$N'_- = C_1 \cdot C_2 \cdot U$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Zu der so ermittelten Impulszahl gesellt sich nun noch der von den Wandelektronen herrührende Anteil N''_-. Aus Symmetriegründen sind die von den Wandelektronen unmittelbar erzeugten Ionen so verteilt, daß auf gleiche Volumenelemente in der Nachbarschaft des Drahtes die gleiche Anzahl kommt. Die Zahl der Entladungen ist damit einem Hohlzylindervolumen mit dem Innenradius R_1 und dem Außenradius ϱ proportional zu setzen, also

$$N''_- = C_3 \cdot p (\varrho^2 - R_1^2),$$

und bei Ersatz von ϱ durch den oben hierfür ermittelten Wert

$$N''_- = C_1 \cdot C_3 \cdot U \left(2 R_1 + C_1 \frac{U}{p}\right).$$

Die Gesamtzahl der registrierten Entladungen ist dann

$$N_- = N'_- + N''_- = C_1 \cdot U \left(C_2 + 2 C_3 \cdot R_1 + C_1 \cdot C_3 \frac{U}{p}\right).$$

Solange

$$C_1 \cdot C_3 \frac{U}{p} \ll 2 C_3 \cdot R_1 + C_2$$

ist, deckt sich die theoretische Überlegung mit dem experimentellen Ergebnis. Diese Übereinstimmung ist um so beachtlicher, als zum mindesten die Unabhängigkeit der Impulszahl vom Gasdruck und von der Einsatzspannung nicht von vornherein auf der Hand liegt.

Die Berücksichtigung des variablen Korrektionsgliedes $C_1 \cdot C_3 \frac{U}{p}$ gegenüber den Gliedern $C_2 + 2 C_3 \cdot R_1$ muß mit wachsendem U zu einem

Steilerwerden der Kurve führen. Auf der anderen Seite bleibt aber auch der Faktor C_3 entgegen unserer bisherigen Annahme nicht völlig konstant. Vielmehr muß er mit größer werdendem ϱ kleiner werden, so daß sich beide Abweichungen zum Teil kompensieren. Die im Rahmen der Meßfehler genaue Geradlinigkeit der Kurve kann aber auch als Beweis dafür aufgefaßt werden, daß die Drahtelektronen stärker als die Wandelektronen an der Impulsauslösung beteiligt sind.

Nicht berücksichtigt haben wir bisher die Wirkung der α-Strahlen, von denen jeder einzelne Strahl wegen seiner starken Ionisationswirkung einen Impuls auslöst. Es sollte sich also zu dem bisherigen Ausdruck für die Impulszahl noch ein von der Überspannung unabhängiges additives Glied hinzugesellen. Nach dem experimentellen Befund scheint ein solches tatsächlich vorhanden zu sein, da die Kurve nicht genau durch den Nullpunkt geht, sondern die Ordinate etwas oberhalb kreuzt.

Wir haben uns bislang damit begnügt, die Versuchsergebnisse durch bekannte und anerkannte Vorgänge und Anschauungen erklären zu wollen. Der Erfolg unseres Vorgehens kann als eine Bestätigung der Erklärungsgrundlagen aufgefaßt werden. Natürlich liegt es nahe, experimentelle Untersuchungen in der eingeschlagenen Richtung anzustellen mit dem umgekehrten Ziele, entweder Einzelheiten des Entladungsmechanismus oder die Wirkungsweise der verschiedenen Strahlenarten voraussetzungslos zu prüfen. Vielleicht eröffnet sich auf Grund dieser Untersuchungen eine Möglichkeit, mit einem solchen Instrumente die verschiedenen Strahlenarten, α-Strahlen, langsame und schnelle β-Strahlen, auf Grund ihrer verschiedenen Ionisierungsfähigkeit getrennt registrieren zu können. Wertvoll wäre jedenfalls eine Erweiterung der Messungen auf Zähler mit verschiedenen Drahtdicken, auf verschiedene Gase, auf einen erweiterten Druck- und Spannungsbereich.

4. Die Impulscharakteristik und die Höhenstrahlung. Bei den bisherigen Versuchen wurden die Entladungen durch ein Radiumpräparat erzeugt. Gegenüber dessen starker Wirkung konnten die wenigen gleichzeitig wirksamen Höhenstrahlen nicht ins Gewicht fallen. Natürlich besteht auch die Möglichkeit, umgekehrt zu verfahren und die radioaktiven Strahlen weitgehendst auszuschalten, so daß man nur noch mit der Höhenstrahlung zu rechnen hat. Es fragt sich dann, in welcher Weise sich die Impulscharakteristik ändern wird, deren Verlauf von der Ionisierungsfähigkeit der Korpuskeln abhängt. Es ist zu erwarten, daß ihr Aussehen ein verschiedenes sein wird, je nachdem, ob die Impulse durch Photoelektronen

erzeugt werden oder aber durch sehr viel schneller bewegte Elektronen, die von außen eindringen.

Bei positiver Entladung kann die Abhängigkeit der Impulszahl vom Druck oder von der Überspannung geprüft werden. In beiden Fällen erhält man bei guten Zählrohren einen geraden Teil, der bei etwa 5 cm bzw. 30 Volt beginnt. Der erste Teil der Kurve kann aber Verschiedenheiten aufweisen, aus denen Schlußfolgerungen auf die Natur der ionisierenden Strahlen zu ziehen sind.

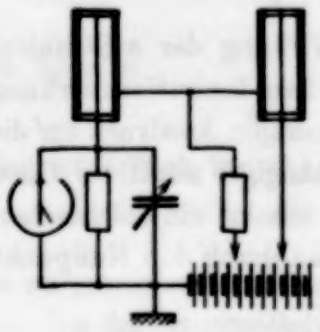


Fig. 8. Schaltung zur automatischen Koinzidenzzählung.

Bei negativer Entladung müssen sich Unterschiede im Verlauf der ganzen Kurve zeigen. Und zwar muß bei gleicher Strahlenzahl die Verschiedenheit in der Größe des Neigungswinkels zum Ausdruck kommen. In jedem Falle wird es verlockend sein, in gleicher Weise, wie es hier für die γ-Strahlen des Radiums geschehen ist, auch für Höhenstrahlen die Charakteristik der negativen Entladung mit derjenigen der positiven zu vergleichen.

Zur völligen Aussiebung der Höhenstrahlung dürften Koinzidenzmessungen, bei denen die Zähler verschiedene Polung besitzen, wertvoll sein. Hierfür sei die Schaltung (Fig. 8) vorgeschlagen, die einer früher für gleichsinnige Polung verwendeten entspricht[1]).

Göttingen, Geophysikalisches Institut.

---

[1]) J. N. Hummel, Naturwissenschaften **19**, 375—376, 1931; ZS. f. Phys. **70**, 765—781, 1931.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen.

Von **M. Kersten** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1932.)

Aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit, die sich der Magnetisierungskurve entnehmen läßt, werden die mittleren inneren Spannungen von plastisch gerecktem Nickeldraht berechnet. Die so erhaltenen Spannungsgrößen stimmen mit den früher aus der Anfangspermeabilität abgeleiteten Werten überein. Ferner wird der Einfluß innerer Spannungen auf die Magnetisierungsarbeit von Einkristallen abgeschätzt.

Durch plastische Verformung eines metallischen Werkstoffs entstehen bleibende innere Spannungen. Die Größe der Eigenspannungen eines plastisch gereckten Nickeldrahtes wurde in einer früheren Mitteilung[1]) mittels einer von R. Becker angegebenen Beziehung aus der Anfangspermeabilität berechnet. Es ergab sich für verschiedene Reckgrade jeweils eine „mittlere Eigenspannung" σ_i, die etwa gleich dem Mittelwert der Differenzen der extremen Hauptspannungen sein müßte. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die gleichen Spannungsgrößen σ_i aus der reversiblen Magnetisierungsarbeit, die sich den Magnetisierungskurven entnehmen läßt, berechnet werden können.

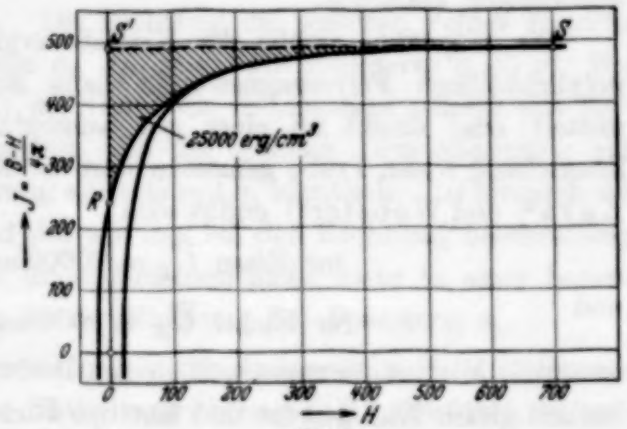


Fig. 1.
Magnetisierungskurve von Nickeldraht [0,8 mm Durchmesser, nach Glühung in H_2 (1 h, 900°) bis zur Zugspannung 26 kg/mm² ohne Düsen plastisch gereckt und im entspannten Zustand gemessen].

Der absteigende Ast einer Magnetisierungskurve (SR in Fig. 1) zwischen der Sättigung S und der Remanenz R verläuft im allgemeinen nahezu reversibel. Die zur Sättigung erforderliche reversible Magneti-

[1]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 553, 1931; ZS. f. techn. Phys. **12**, 665, 1931.

sierungsarbeit ist im wesentlichen durch $U = \int_{J=J_R}^{J_\infty} H dJ$, d. h. durch die Fläche RSS' gegeben (in Fig. 1 schraffiert).

Die Energie U ist bei einem spannungsfreien Ferromagnetikum auf die magnetische Kristallanisotropie zurückzuführen, die aus den Messungen an ferromagnetischen Einkristallen bekannt ist und von Akulov[1]) und anderen Forschern ausführlich diskutiert wurde. Außer dieser magnetischen „Kristallenergie" U_K erscheint bei einem Ferromagnetikum, das Eigenspannungen enthält, ein weiterer Beitrag $U_{el.}$ zur reversiblen Magnetisierungsenergie U, der elastischen Arbeit entsprechend, die die Magnetostriktion während des Magnetisierungsvorganges gegen die Eigenspannungen leistet[2]). Im allgemeinen ist also die Magnetisierungsenergie U die Summe aus der Kristallenergie U_K und der elastischen Energie $U_{el.}$:

$$U = \int_{J=J_R}^{J_\infty} H dJ = U_K + U_{el.} \qquad (1)$$

U_K und $U_{el.}$ sind in noch näher zu bestimmender Weise von den Eigenspannungen abhängig.

Die ungefähre Größe der Kristallenergie U_K eines spannungsfreien polykristallinen Ferromagnetikums kann aus den Einkristallkurven gemittelt oder direkt an einer gut ausgeglühten, von Verunreinigungen hinreichend freien Probe gemessen werden. Aus den Einkristallkurven von Kaya[3]) und Webster[3]) ergibt sich

für Eisen $\overline{U_K} \approx 70000$ erg/cm³ [4])

und

für Nickel $\overline{U_K} \approx 5000$ erg/cm³ [4]),

wenn die Magnetisierungsarbeit in den Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit gleich Null gesetzt und isotrope Richtungsverteilung der einzelnen Kristallite angenommen wird. Messungen an gut ausgeglühten Nickeldrähten ergaben $\overline{U_K}$ (Ni) = 3000 bis 4000 erg/cm³ [5]).

Da ein Teilbetrag dieser experimentell bestimmten Werte $\overline{U_K}$ auf restliche Eigenspannungen und außerdem bei *poly*kristallinem Eisen oder Nickel

[1]) N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930; **66**, 533, 1930 und weitere Arbeiten ebenda.

[2]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 253, 1930; N. S. Akulov, ebenda **64**, 825, 1930.

[3]) S. Kaya, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **17**, 639, 1928; K. Honda u. S. Kaya, ebenda **15**, 721, 1926; W. L. Webster, Proc. Phys. Soc. **42**, 433, 1930.

[4]) Mittelung nach N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **66**, 533, 1930.

[5]) Vgl. z. B. M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 572, 1931.

— auch bei völliger Spannungsfreiheit — auf magnetostriktive elastische Dehnungsarbeit zurückgeführt werden muß, ist die tatsächlich vorhandene Kristallenergie $\overline{U}_K$ kleiner als diese experimentell ermittelten Größen und wird bei Nickel kaum mehr als 3000 erg/cm³ betragen.

Eine Berechnung der Eigenspannungen aus der Energie $U = U_K + U_{el.}$ erscheint nur dann praktisch durchführbar, wenn die Energie $U_{el.}$ mindestens die Größe der Kristallenergie U_K erreicht. Wir berechnen im folgenden $U_{el.}$ aus der Sättigungsmagnetostriktion $\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{Sätt.} = \lambda_\infty$ und der mittleren Eigenspannung σ_i. Dabei legen wir wiederum die für viele Ferromagnetika (z. B. für Nickel) angenähert zutreffende Annahme zugrunde, daß die Magnetostriktion λ_∞ in *allen* kristallographischen Richtungen übereinstimme.

Wir betrachten zunächst einen Teilbereich eines polykristallinen Ferromagnetikums, den wir infolge von Eigenspannungen als homogen verzerrt ansehen dürfen und dessen Richtung „leichtester Magnetisierbarkeit" — die magnetische „Anfangslage"[1]) — durch die Kristallachsen und den Spannungstensor gegeben ist. Die Richtung des äußeren Feldes H bilde mit den drei Hauptspannungen σ_1, σ_2, σ_3 die Richtungs-cos α, β, γ. Bei kleinen Eigenspannungen fällt im Nickel die Anfangslage nahezu mit derjenigen (1 1 1)-Richtung zusammen, die der größten Druckspannung am nächsten liegt[2]). Diese Spannung sei stets mit σ_1 identisch. Bei hinreichend starken Eigenspannungen, auf die wir uns bei der Rechnung beschränken wollen, liegt die Anfangslage im allgemeinen nicht mehr in einer bevorzugten Kristallachse, sondern in der Richtung der Spannung σ_1.

Wird der Magnetisierungsvektor aus der Anfangslage ($\| \sigma_1$) in irgendeine andere Lage, z. B. in die Sättigungsrichtung ($\| H$) überführt, so entstehen magnetostriktive Dehnungen, die auf Grund der elementaren Elastizitätstheorie aus der Sättigungsmagnetostriktion λ_∞ und aus der Lagenänderung berechnet werden können. In einer bestimmten Richtung, die mit der Anfangslage den Winkel ϑ_1, mit der Endlage ϑ_2 einschließt, beträgt die magnetostriktive Dehnung

$$\varepsilon = {}^3/_2\, \lambda_\infty (\cos^2 \vartheta_2 - \cos^2 \vartheta_1). \qquad (2)$$

Die bei einer Magnetisierungsänderung maximal mögliche magnetostriktive Dehnung beträgt daher ${}^3/_2\, \lambda_\infty$[3]).

---

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 262, 1930.
[2]) Vgl. N. S. Akulov, ZS. f. Phys. **67**, 795, 1931.
[3]) Vgl. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 666, 1930.

Der hier betrachtete homogen verspannte Teilbereich erfährt bei magnetischer Sättigung gegenüber dem remanenten oder dem entmagnetisierten Zustand nach (2) magnetostriktive Dehnungen von der Größe $\varepsilon_1 = {}^3/_2\,\lambda_\infty\,(1-\alpha^2)$ in der Richtung der Anfangslage und der Hauptspannung σ_1, $\varepsilon_2 = -{}^3/_2\,\lambda_\infty\beta^2$ und $\varepsilon_3 = -{}^3/_2\,\lambda_\infty\gamma^2$ in den Richtungen der Hauptspannungen σ_2 und σ_3.

Die entsprechende zur Sättigung erforderliche elastische Arbeit beträgt

$$\begin{aligned} U_{\text{el.}} &= \varepsilon_1\sigma_1 + \varepsilon_2\sigma_2 + \varepsilon_3\sigma_3, \\ U_{\text{el.}} &= {}^3/_2\,\lambda_\infty\,[\sigma_1\,(1-\alpha^2) - \sigma_2\beta^2 - \sigma_3\gamma^2], \end{aligned} \tag{3}$$

falls die Spannungen während des Magnetisierungsvorganges als konstant anzusehen sind. Die Beziehung (3) ergibt sich auch unmittelbar aus der „korrigierten Dipolformel"[1]) durch den speziellen Ansatz $U_{\text{el.}} = U_{\alpha,\beta,\gamma} - U_{1,0,0}$ und bringt daher gegenüber den Rechnungen R. Beckers nichts wesentlich Neues. Es sollte hier lediglich auf anderem Wege gezeigt werden, wie die Magnetisierungsarbeit direkt als elastische Arbeit der Magnetostriktion gegen die Eigenspannungen berechnet werden kann.

Wenn wir annehmen, daß die Eigenspannungen des gesamten betrachteten Ferromagnetikums gleichmäßig über alle Richtungen und über einen gewissen Größenbereich verteilt sind, so erhalten wir durch Mittelung über alle Spannungsbereiche aus (3):

$$\left.\begin{aligned} \overline{U}_{\text{el.}} &= {}^3/_2\,\lambda_\infty\,({}^2/_3\,\bar{\sigma}_1 - {}^1/_3\,\bar{\sigma}_2 - {}^1/_3\,\bar{\sigma}_3), \\ \overline{U}_{\text{el.}} &= \lambda_\infty\left(\bar{\sigma}_1 - \frac{\overline{\sigma_2+\sigma_3}}{2}\right) = \lambda_\infty\cdot\sigma_i, \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wenn wir nunmehr $\sigma_i = \sigma_1 - {}^1/_2\,(\overline{\sigma_2+\sigma_3})$ definieren. Nach (4) ist $|\sigma_i|$ im allgemeinen etwas kleiner als der Betrag des Mittelwertes der extremen Schubspannungen.

Im spannungsfreien Ferromagnetikum muß die Magnetisierungsarbeit U_K aufgewendet werden, um die Magnetisierungsvektoren aus den kristallographischen Richtungen leichtester Magnetisierbarkeit [(111) bei Nickel] in die Feldrichtung einzudrehen. Wenn die Eigenspannungen dagegen — wie hier vorausgesetzt wurde — so groß sind, daß die „Anfangslagen" der Magnetisierungsvektoren praktisch mit den Richtungen der Hauptspannungen σ_1 übereinstimmen, so liefert U_K im Falle unseres pseudoisotropen Ferromagnetikums keinen Beitrag zur Magnetisierungsarbeit U, da die Magnetisierungsvektoren bereits infolge der Eigenspannungen aus den kristallographischen Vorzugslagen herausgedreht sind.

[1]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 663, 1930, Gleichung (6).

In diesem Grenzfalle, der bei Nickel für Eigenspannungen von einigen kg/mm² [1]) nahezu erreicht sein müßte, gilt also nach (1) und (4):

$$U = \bar{U}_{\text{el.}} = \lambda_\infty \cdot \sigma_i \quad \text{und} \quad \sigma_i = \frac{U}{\lambda_\infty}$$

in CGS-Einheiten bzw.

$$\sigma_i = \frac{U}{\lambda_\infty} \cdot \frac{10^{-8}}{0{,}98}, \tag{5}$$

wenn σ_i in kg/mm² und U in erg/cm³ gemessen werden.

Auf die verhältnismäßig umständliche Berechnung der Magnetisierungsarbeit für das Gebiet kleiner Eigenspannungen ($U_K \neq 0$) wollen wir hier verzichten. Bei plastisch gerecktem Nickel sind die vereinfachenden Annahmen, die wir der Berechnung der Beziehung (5) zugrunde legten, hinreichend gut erfüllt, so daß die mittleren Eigenspannungen für diesen Werkstoff nach (5) berechnet werden dürfen. Wir wollen daher zunächst an *Nickel* die nach (5) erhaltenen Größen σ_i mit den früher aus der Anfangspermeabilität abgeleiteten vergleichen.

In Fig. 1 ist die Magnetisierungskurve eines Nickeldrahtes dargestellt, der nach Glühung in Wasserstoff (1 h, 900°) und langsamer Abkühlung bis zur Zugspannung $\sigma = 26$ kg/mm² ohne Düsen plastisch gereckt und dessen Magnetisierung sodann im entspannten Zustand ballistisch gemessen wurde. Aus der Magnetisierungskurve (Fig. 1) ergibt sich durch Planimetrieren der schraffierten Fläche

$$U = 25000 \text{ erg/cm}^3.$$

In diesem speziellen Falle erhalten wir daher nach (5):

$$|\sigma_i| = (\sigma_i)_U = \frac{25000}{3{,}6 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{10^{-8}}{0{,}98} = 7 \text{ kg/mm}^2.$$

Aus der Anfangspermeabilität, die bei diesem Draht $\mu_0 = 32$ beträgt ergibt sich

$$(\sigma_i)_{\mu_0} \approx \frac{200}{31} = 6{,}5 \text{ kg/mm}^2 \text{ [2])}.$$

Der Unterschied der beiden berechneten Größen σ_i liegt innerhalb der Meßgenauigkeit, die für die Bestimmung von U ungefähr 10% beträgt. Die absolute Größe σ_i ist außerdem dadurch unsicher, daß die von verschiedenen

[1]) Abschätzung für Nickel: $U_K \to 0$ für $\sigma_i > (\sigma_i)_U \approx \frac{(U_K)_{100}}{|\lambda_\infty|} \approx 3{,}5$ kg/mm².

[2]) Vgl. M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **12**, 667, 1931, Gleichung (5).

Forschern gemessenen Größen λ_∞ für Nickel Unterschiede bis zu etwa 10% aufweisen.

Es wurde früher schon darauf hingewiesen[1]), daß die absteigenden Äste der Magnetisierungskurven (zwischen S und R, Fig. 1) bei Nickel von verschiedenem Reckgrad fast zusammenfallen, wenn H/σ_i statt H als Abszissenmaßstab gewählt wird. Die reversible Magnetisierungsarbeit U ist also tatsächlich σ_i proportional, wie es (5) fordert, sobald $\overline{U}_K$ neben $\overline{U}_{el.}$ vernachlässigt werden darf. Daher erübrigt sich hier die Mitteilung weiterer Zahlenangaben zu (5) für andere Reckgrade. Ausführlichere Ergebnisse sollen später im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen mitgeteilt werden.

Es ist zu beachten, daß auf Grund der Anfangspermeabilitätsformel von Becker $(\sigma_i)_U$ nur dann mit $(\sigma_i)_{\mu_0}$ übereinstimmen sollte, wenn die Schwankungen der Spannungsbeträge klein sind. Mit den Bezeichnungen von (4) gilt nämlich für die Anfangssuszeptibilität:

$$\varkappa_0 = \frac{\mu_0 - 1}{4\pi} \approx \frac{2}{9} \frac{J_\infty^2}{\lambda_\infty} \cdot \frac{\overline{1}}{\sigma_i}. \tag{6}$$

Aus (4) und (6) folgt

$$\frac{1}{(\sigma_i)_U} = \frac{1}{\overline{\sigma_i}} \quad \text{und} \quad \frac{1}{(\sigma_i)_{\mu_0}} \approx \frac{\overline{1}}{\sigma_i}\,^2). \tag{7}$$

Da $(\sigma_i)_U$ und $(\sigma_i)_{\mu_0}$ innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, müßte man nach (7) annehmen, daß die Eigenspannungsbeträge von plastisch (ohne Düsen!) gerecktem Nickel verhältnismäßig wenig schwanken. Es ist jedoch noch nicht sichergestellt, ob diese Folgerung berechtigt ist. Während nämlich die Berechnung von $(\sigma_i)_U$ nach (5) an keine unsicheren Voraussetzungen über die Art des Magnetisierungsvorganges geknüpft ist, wurde für die Bestimmung von $(\sigma_i)_{\mu_0}$ angenommen, daß die Magnetisierungsänderung im Anfang der jungfräulichen Kurve als eine reversible Drehung der Magnetisierungsvektoren aufgefaßt werden darf[3]). Bisher ist es noch unklar, ob diese Auffassung allgemein zulässig ist.

Aus den hier mitgeteilten Versuchsergebnissen darf daher vorläufig nur gefolgert werden, daß die Anfangspermeabilität von plastisch gerecktem

---

[1]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 575, 1931.

[2]) In ähnlichem Zusammenhang wurde früher abgeschätzt, welchen Einfluß bestimmte Spannungsschwankungen auf den Unterschied der Größen $1/\overline{\sigma}$ und $\overline{1/\sigma}$ ausüben. R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 678, 1930.

[3]) R. Becker, ZS. f. Phys. **62**, 266, 1930.

Nickel mittels des von Becker benutzten Drehvorganges in pauschaler Weise berechnet werden kann, wenn $(\sigma_i)_{\mu_0} = (\sigma_i)_U$ gesetzt wird.

In diesem Falle des plastisch gereckten Nickels läßt sich daher σ_i aus (5) und (6) eliminieren. Man erhält dadurch die Beziehung

$$\varkappa_0 = \frac{\mu_0 - 1}{4\pi} = \frac{2}{9}\frac{J_\infty^2}{U}, \tag{8}$$

die einen einfachen Zusammenhang zwischen der Anfangspermeabilität und der Magnetisierungsarbeit angibt.

Bei *Eisen* ist die Bestimmung der Eigenspannungen aus der Energie $U_{el.}$ — abgesehen von der erforderlichen genaueren Rechnung — dadurch erschwert, daß dessen Kristallenergie etwa 15mal größer und die Magnetostriktion etwas kleiner ist als bei Nickel, so daß U_K neben $U_{el.}$ wesentlich stärker hervortritt[1]). Bei vielen anderen ferromagnetischen Stoffen wird dagegen die hier dargestellte Spannungsermittlung ebenso gut oder noch besser anwendbar sein als bei Nickel. Diese Frage muß jedoch erst durch weitere experimentelle Untersuchungen geklärt werden.

Auf Grund der an *Einkristallen* aufgenommenen Magnetisierungskurven wird gewöhnlich angenommen, daß zur Sättigung in der Kristallrichtung leichtester Magnetisierbarkeit (100 bei Eisen, 111 bei Nickel) bei spannungsfreien Einkristallen keine merkliche Magnetisierungsarbeit erforderlich, also $U_K = 0$ ist. Wegen unvermeidbarer Eigenspannungen wird jedoch praktisch auch in der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit bei Einkristallen eine merkliche Magnetisierungsarbeit etwa von der Größe $\lambda_\infty \cdot \sigma_i$ zur Sättigung notwendig sein.

Nach den Messungen von Kaya wird die Sättigung bei Eisen- und Nickeleinkristallen tatsächlich auch in der „leichtesten" Richtung erst bei wahren Feldstärken von ungefähr 50 Oersted erreicht. Wegen der starken Entmagnetisierung der von Kaya verwendeten kurzen Kristalle kann jedoch aus diesen Messungen höchstens die Größenordnung der in der leichtesten Richtung erforderlichen Magnetisierungsarbeit entnommen werden. Wenn wir annehmen, daß der Anfangsteil der Magnetisierungskurve bei Abszisseneinheiten von etwa 10 Oersted praktisch mit der J-Achse zusammenfällt, so ergeben die Kayaschen Messungen für die Größenordnung der Magnetisierungsarbeiten in den leichtesten Richtungen

$$\text{bei } \textit{Eisen}\text{: } U_{100} = 10^4 \text{ erg/cm}^3,$$
$$\text{bei } \textit{Nickel}\text{: } U_{111} = 10^3 \text{ erg/cm}^3.$$

[1]) Vgl. N. S. Akulov, ZS. f. Phys. 67, 805, 1931, Fußnote *.

Für die Größenordnung der Eigenspannungen der Kayaschen Kristalle ergibt sich daraus

bei Eisen:

$$\sigma_i = \frac{U_{100}}{\lambda_{100}} = \frac{10^4}{10^{-5}} \cdot 10^{-8} = 10\ \mathrm{kg/mm^2},$$

bei Nickel:

$$\sigma_i = \frac{U_{111}}{\lambda_{111}} = \frac{10^3}{10^{-5}} \cdot 10^{-8} = 1\ \mathrm{kg/mm^2}.$$

Da bei Eisen infolge des Kohlenstoffgehaltes leicht größere Eigenspannungen entstehen können, sind die für σ_i gefundenen Größenordnungen wohl verständlich, so daß die experimentell gefundene Magnetisierungsarbeit für die leichtesten Richtungen im wesentlichen auf den Einfluß der Eigenspannungen zurückgeführt werden darf.

In einer weiteren Mitteilung, deren experimentelle Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, wird gezeigt werden, daß die Eigenspannungsgrößen σ_i — wie schon früher qualitativ angedeutet wurde[1]) — auch aus der durch äußere Belastung erzeugten Remanenzänderung berechnet werden können, so daß zunächst bei plastisch gerecktem Nickel drei verschiedene magnetische Messungen die gleichen mittleren Eigenspannungsgrößen σ_i liefern.

Herrn Prof. Dr. R. Becker bin ich für einige wichtige Hinweise zu großem Dank verpflichtet.

Berlin-Siemensstadt, Dezember 1931.

---

[1]) R. Becker u. M. Kersten, l. c.

Die zeitliche Desakkommodation kleiner symmetrischer und unsymmetrischer Hystereseschleifen.

Von **H. Atorf** in Berlin-Oberschöneweide.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 20. April 1932.)

Zeitliche Desakkommodationerhöhungen der (reversiblen) Permeabilität (vor allem der Anfangspermeabilität) mit nachfolgendem Absinken zeigen sich an den meisten ferromagnetischen Stoffen mit Siliciumgehalt. Sie werden nach einer mechanischen oder magnetischen Beanspruchung des Materials beobachtet. Die ballistischen Untersuchungen erklären das von anderer Seite beobachtete Verschieben von kleinen Hystereseschleifen.

1. Einleitung. Bei verschiedenen ferromagnetischen Stoffen findet man unmittelbar nach einer vollkommenen Entmagnetisierung eine bedeutend höhere reversible Permeabilität [Def. Gans[1])] als längere Zeit nachher. Steinhaus[2]) bezeichnet diese Erscheinung als zeitliche Desakkommodation. Sie kommt nur bei kleinen Feldänderungen von der Größenordnung einiger mOersted vor. Werden diese größer, so verliert sie sich. Wild und Perrier[3]) führten ballistische Messungen an Drahtkernspulen aus und fanden eine Erhöhung der Permeabilität, eine „Wiederauffrischung", wie sie sie nannten, nicht nur sogleich nach Einwirkung eines auf Null abnehmenden Wechselfeldes, sondern auch nach einem „thermischen Instabilitätsprozeß". Goldschmidt[4]) fand bei der Untersuchung der magnetischen Stabilität von Massekernen nach einer magnetischen Vorbelastung ebenfalls zeitliche Änderungen der reversiblen Permeabilität. Er nannte sie „zeitliche Nachwirkung" und führt einige für sie charakteristische Eigenschaften an.

Im folgenden wird über das zeitliche Verhalten der Permeabilität (vor allem im Gebiet der Anfangspermeabilität) verschiedener Eisenproben berichtet.

2. Definitionen. Als „molekulare Akkommodation" bezeichnet Jordan[5]) die zeitliche Änderung eines Magnetisierungswertes direkt nach dem Ein-

---

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **27**, 1, 1908; **29**, 301, 1909; **33**, 1065, 1910; **61**, 379, 1920; Phys. ZS. **11**, 988, 1910; **12**, 1053, 1911.

[2]) W. Steinhaus, Handbuch der Physik, Bd. XV, S. 187.

[3]) G. Wild u. A. Perrier, Techn. Mitteilungen d. schweiz. Telegr.- u. Teleph.-Verwaltung, Lausanne 1925, S. 189—196.

[4]) R. Goldschmidt, VDE-Fachberichte 1929, S. 108.

[5]) H. Jordan, Elektr. Nachr.-Techn. 1, 7, 1924; dort auch weitere Literaturangaben.

schalten einer dann gleichbleibenden Feldstärke. Charakteristisch hierfür ist, daß die Änderung stets in der Richtung der Magnetisierung verläuft; tritt eine Umkehr der Magnetisierungsrichtung ein, so ergibt sich in dieser Richtung wiederum eine Nachwirkung, die unabhängig von der ersten ist und sich dieser überlagert. Die von Jordan definierten „Nachwirkungsverluste" stellen gegenüber den zeitunabhängigen Hystereseverlusten die zeitabhängigen dar.

Die „zeitliche Desakkommodation" (nach Steinhaus) bedeutet dasselbe wie die „zeitliche Nachwirkung" (nach Goldschmidt) oder die „Alterung" (nach Wild und Perrier) und entspricht einem zeitlichen Absinken der (reversiblen) Permeabilität. Ein Zusammenhang zwischen der molekularen Akkommodation und der magnetischen Nachwirkung besteht nicht.

Unter einer „Magnetisierung" soll im nachstehenden ein Magnetisierungsvorgang verstanden werden, bei dem das erzeugende Feld eingeschaltet bleibt zum Unterschied von einer „Vormagnetisierung", bei der das erzeugende Feld wieder auf Null gebracht wird, also nur noch Remanenz vorhanden ist.

„Meßschleife" heißt jede kleine Hystereseschleife, aus der die Permeabilität bei den Wechselstromversuchen und ballistischen Versuchen bestimmt wird. Wird von „reversibler Permeabilität" gesprochen, so beträgt bei den folgenden Versuchen die zugehörige Feldamplitude etwa 0,5 mOersted.

3. Versuchsanordnung. Die Messungen wurden zum Teil mit Tonfrequenz in der Wechselstrombrücke mit Hilfszweig[1]) mit veränderbarem Vergleichs-Induktivitätsnormal, zum anderen Teil ballistisch ausgeführt. Bei konstantem Brückenverhältnis wurde die wirksame Permeabilität [vgl. die Ausführungen bei Jordan[1])] aus der wirksamen Induktivität berechnet. Die zugehörige Feldstärke ergibt sich aus dem Strom, der aus einer Spannungs- und Scheinwiderstandsbestimmung resultiert (Röhren-Voltmeter). Es ist dann:

$$\mathfrak{H}_w = \frac{4\pi}{10} \cdot \frac{NJ}{l} \text{ Oersted},$$

wobei l = mittlere Länge der Kraftlinien im Eisen, N = Windungszahl und J = Strom in der Spule. Meßgenauigkeit der Brücke etwa 0,5%.

Veränderungen der Gleich- oder Wechselstrommagnetisierung (nicht des Meßfeldes) erfolgten durch Fernsteuerung. Die nötigen Vorsichtsmaßregeln beim Magnetisieren wurden beachtet. Für die Wechselstrom-

[1]) H. Jordan, l. c.; W. Deutschmann, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. 8 [2], 22, 1929.

magnetisierung wurde die Anordnung mit zwei Proberingen (zwecks Aufhebung der Magnetisierungswirkung in der Brücke) wie bei Goldschmidt[1]) verwendet.

4. Versuchsergebnisse. A. Vorversuche. Aus den zahlreichen Versuchsergebnissen wird im allgemeinen nur das Wesentliche an Hand schematischer Skizzen angegeben, da für den Leser nur eine qualitative Darstellung von Interesse sein kann.

Die Untersuchung erstreckt sich auf verschiedene Siliciumbleche (3 bis 5% Si), einen Massekern der AEG, ein Hochfrequenzblech und zwei Permalloylegierungen. Die Proben waren bis auf ein Siliciumblech alle ringförmig und wurden vor jeder Messung sorgfältig entmagnetisiert.

Nach mehrfachem Kommutieren einer Gleichstrommagnetisierung wurde nach dem letzten Umschalten die Permeabilität μ_r einer kleinen überlagerten tonfrequenten Meßschleife in Funktion der Zeit aufgenommen (siehe Fig. 1). Es war dabei gleichgültig, ob die Meßschleife während des Absinkvorganges dauernd oder nur kurzzeitig zum Messen eingeschaltet wurde (nur bei kleinen Schleifen). Man erhielt so für verschiedene Kommutierungsfeldstärken die Werte der Fig. 1. Verbindet man Punkte gleicher Zeitwerte, so ergeben sich die Kurven der Fig. 2 und 3. Dividiert man nun die Differenz zweier Zeitwertkurven $\Delta\mu$ durch den Wert μ_r, so steigt dieser Wert bei der Magnetisierung zuerst bis zu einem Maximum und konvergiert dann gegen Null bei Kommutierungsfeldstärken, die noch weit von der Sättigung entfernt liegen. Bei der Vormagnetisierung dagegen strebt diese Größe einem konstanten Endwert zu [Kurven wie bei Goldschmidt[2])] (Fig. 2 u. 3).

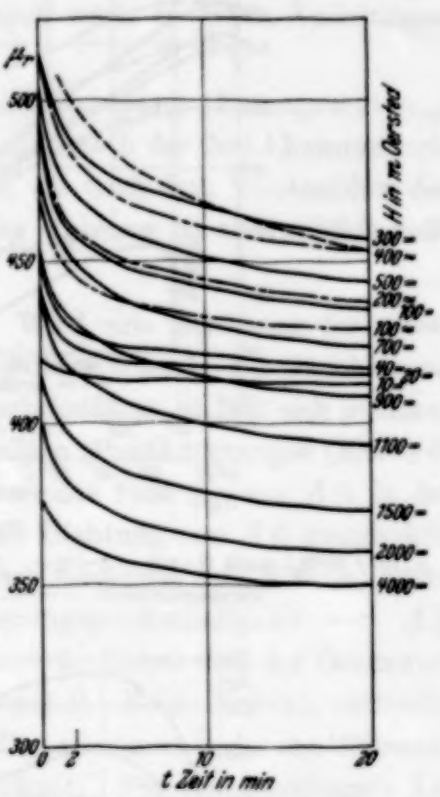


Fig. 1. Ring 22. $\mu_r = f(t)$ bei $\mathfrak{H}_{gl} = 0$; $\mathfrak{H}_m$.
Vormagnetisiert mit
Wechselstrom – – – –
Gleichstrom ———
Entmagnetisiert — — —
$\mathfrak{H}_w = 0{,}5$ mOersted, 1000 Per/sec.

[1]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **11**, 8, 1930.
[2]) R. Goldschmidt, VDE-Fachberichte 1929, S. 108.

Die Annahme der Anfangspermeabilität μ_0 ist hier etwas willkürlich und entspricht etwa dem Zeitpunkt $t = \infty$. Für sehr große Zeiten nähert sich die reversible Permeabilität immer mehr der Form der idealen Gansschen Kurve $\mu_r = f(\mathfrak{B}/\mathfrak{B}_s)$.

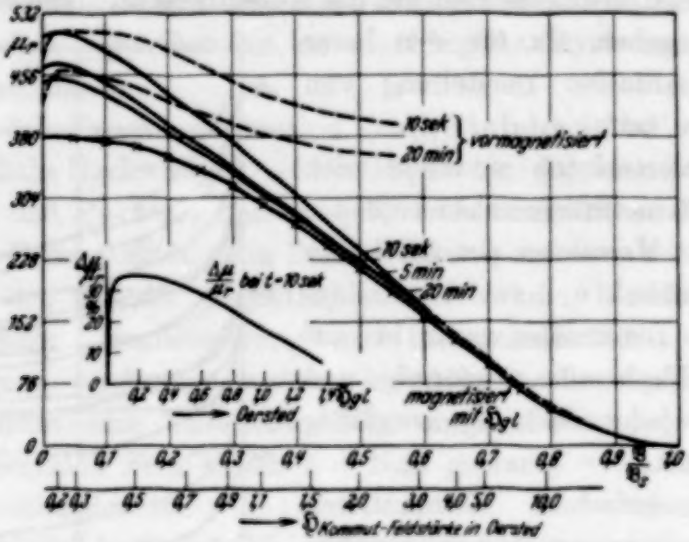


Fig. 2. Ring 22.

$\mu_r = f(\mathfrak{B}/\mathfrak{B}_s)$ nach Gans $-\times-\times-$. $\mu_r = f(\mathfrak{H}_{gl})$ für t = konst, magnetisiert ———, vormagnetisiert — — —. $\mathfrak{H}_w$ = 0,5 mOersted, 1000 Per/sec.

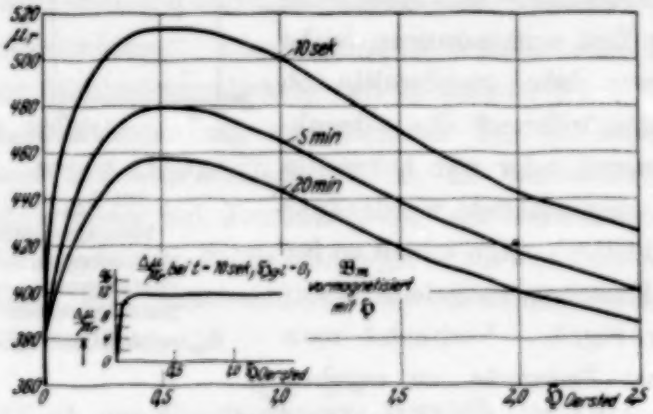


Fig. 3. Ring 22.

$\mu_r = f(\mathfrak{H}_{gl})$ für t = konst. $\mathfrak{H} = 0$, $\mathfrak{B}_m$. $\mathfrak{H}_w$ = 0,5 mOersted, 1000 Per/sec, vormagnetisiert mit $\mathfrak{H}_{gl}$.

Bei Wechselstromvormagnetisierung wurde das Feld durch einen Spannungsteiler stetig, aber rasch auf Null gebracht. Die Kurven unterscheiden sich nur wenig von denen für Gleichstrommagnetisierung. Je langsamer das Feld geschwächt, d. h. je besser entmagnetisiert wurde, desto größere Erhöhungen von μ_0 ergaben sich. Man erhielt so schließlich

eine Kurve, die die größte überhaupt gemessene Erhöhung aufwies und die größte Absinkgeschwindigkeit besaß (s. Fig. 1).

Es zeigte sich also: Die Erhöhung der reversiblen Permeabilität ist am größten im Gebiet der Anfangspermeabilität. Sie resultiert hier aus Feldänderungen, die zur Entmagnetisierung nötig sind. Haben diese eine gewisse Größe erreicht, so lassen sich durch noch so große Änderungen keine weiteren Wirkungen mehr erzielen.

Ferner: Betrachtet man irgendeinen Absinkvorgang (Anfangswert μ_{r1}) und unterbricht ihn beim Wert μ_{r2}, indem man nach der Zeit t kommutiert, so tritt eine Erhöhung von μ_{r2} auf μ_{r1} auf, die nach dem Verstreichen der Zeit t wieder auf dasselbe μ_{r2} absinkt. Der Vorgang ist also zeitlich vollkommen reversibel.

B. Die Wirkung einer Feldänderung. Wird eine Erhöhung der reversiblen Permeabilität (z. B. durch mehrfaches Kommutieren der Gleichstromvormagnetisierung im Punkt P, Fig. 5b) herbeigeführt, so läßt sich in einem beliebigen Punkt L des in Fig. 5a dargestellten Absinkvorganges (Kurve 0) das Absinken von μ_r aufhalten, indem man das Feld $\mathfrak{H}_{gl}$ um $\Delta\mathfrak{H}$ in der Zeit Δt schwächt (Kurve 1). Wird in P' die Richtung von $\Delta\mathfrak{H}$ umgekehrt, so tritt nach außen hin keine wahrnehmbare Änderung auf, d. h. μ_r bleibt konstant. Bei Vergrößerung der Änderungsgeschwindigkeit von $\Delta\mathfrak{H}$ erhält man Kurve 3, bei Verkleinerung Kurve 2. Dabei wird der Grenzwert von μ_r auf Kurve 3 schneller erreicht als auf 2. Beide Kurven verlaufen nach kurzer Zeit parallel zu Kurve 1. Die zu einer Änderung führende Größe $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ sei mit „Erregung" bezeichnet. Für eine bestimmte Änderung von μ_r ist ein bestimmtes $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ notwendig. Wird der Wert unter Veränderung des Verhältnisses konstant gehalten, so bleibt auch der „erregte" μ_r-Wert derselbe. Je größer $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ wird, desto größer wird das „erregte μ_r". Kommt man jedoch zu Δt-Werten, die $> 0{,}1$ sec sind, so erregt sich ein kleineres μ_r, als eigentlich dem $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$-Wert entsprechen würde. Das ist wesentlich, da für unterlagerten Wechselstrom (die „Erregung"!) $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ mit ω (der Kreisfrequenz) wachsen und schon bei sehr kleinem $\Delta\mathfrak{H}$ ein großer $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$-Wert auftreten müßte [vgl. die Flattereffektmessungen von Goldschmidt[1])]. Je kleiner also die Periodenzahl bei konstantem unterlagertem Wechselfeld ist, desto kleinere μ_r-Änderungen werden gemessen. Bei den untersuchten Proben zeigte sich, daß, wenn $w > 10$, kein proportionales Ansteigen mehr erfolgt. Die erhöhte reversible Permeabilität stellt sich nicht unmittelbar, sondern zeitlich verzögert ein

[1]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **11**, 8, 1930.

(damit ist aber noch nicht gesagt, daß die Erhöhung von μ_r nicht in einzelnen kleinen Sprüngen erfolgen kann). In Tabelle 1 und 2 sind an zwei (Si-) Proben gemessene μ_r-Werte (gemittelt) für verschiedene μ_r (Punkt L in Fig. 5a) angegeben. Dabei war die Ausgangsfeldstärke $\mathfrak{H}_{gl}$ (Punkt P in Fig. 5b) $\mathfrak{H}_{gl} = 80/120/200/300$ mOersted für Tabelle 1 $\mu_0 = 380$; und $\mathfrak{H}_{gl} = 53{,}8/100$ mOersted für Tabelle 2 $\mu_0 = 390$. Da die Absinkkurven in diesem Gebiet übereinstimmen und dann $\mu_0 \sim \mu_r$, erhält man auch gut übereinstimmende Werte.

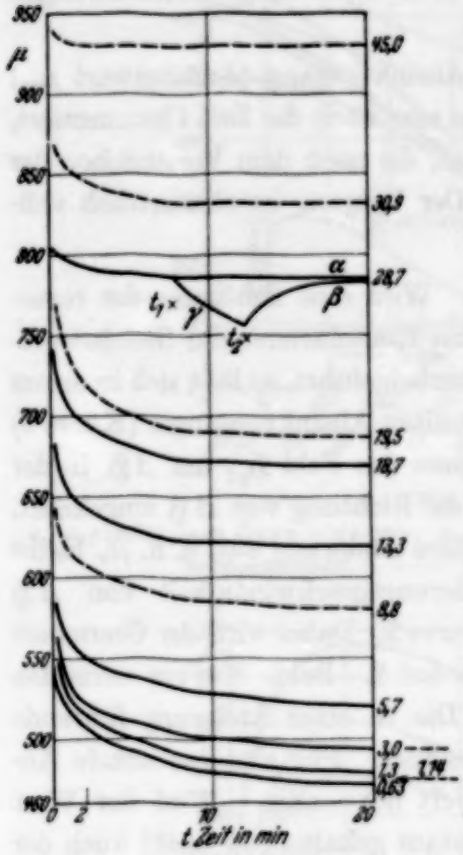


Fig. 4. Ring 21.
$\mu = f(t)$ bei $\mathfrak{H}_{gl} = 200$ mOersted.
$\mathfrak{H}_w$ in mOersted
bei 500 Per/sec – – –,
bei 1000 Per/sec ———.
Kurven α, β, γ erklären das Einschwingen der großen Schleifen.

Die Größe $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ ist von der *Art* der Änderung abhängig (Fig. 6). Um vom Punkte A nach B zu kommen, gibt es verschiedene Wege:

1. Auf der Geraden 1 ($\overline{AB}$ kontinuierliche Feldänderung).

2a. Indirekt von A über $CDEFG$ nach B (intermittierende Feldänderung). „Aufgefrischt" wird von A bis C in Δt_1, von D bis E in Δt_2 und F bis G in Δt_3 jeweils kontinuierlich; der Absinkvorgang erscheint dann von C bis D, E bis F und G bis B. Die Summe der drei Werte von $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ zum Auffrischen ist dann größer als der Wert von $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$ bei kontinuierlicher Änderung.

2b. Indirekt von A über H nach B. Man frischt nur von A bis H auf und kommt beim Absinken in den Punkt B. Liegt der Punkt A verhältnismäßig hoch auf der Absinkkurve, so kann auch ein

Tabelle 1.

μ_r in Punkt L	$\frac{\Delta\mathfrak{H}}{\Delta t}$ $\left[\frac{\text{mOersted}}{\text{sec}}\right]$
557	3,8 C
546	2,2 C
538	1,1 C
526	0,55 C
516	0,25 C

Tabelle 2.

μ_r in Punkt L	$\frac{\Delta\mathfrak{H}}{\Delta t}$ $\left[\frac{\text{mOersted}}{\text{sec}}\right]$
538	1,7 C
531	1,4 C
523	1,1 C
513	0,5 C
504	0,33 C

noch so großes $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$ nicht genügend auffrischen, da die oberste Auffrischgrenze erreicht ist und die Absinkkurve die Gerade $\overline{AB}$ schon vor B schneidet.

3. Indirekt von A über J nach B. Man bewegt sich bis J auf der Absinkkurve, von J bis B wird aufgefrischt. Der Wert von $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$ ist kleiner als derjenige auf dem direkten Wege $\overline{AB}$.

Daraus folgt: $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$ ist vom Wege abhängig. Das Absinken ist gleichbedeutend mit einem Energieverbrauch. Im Gleichgewichtszustand heben sich zugeführte und durch den Absinkvorgang verbrauchte Energie auf.

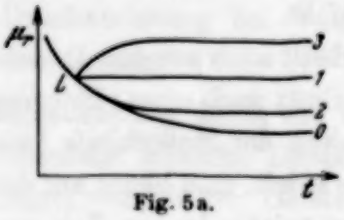


Fig. 5a.

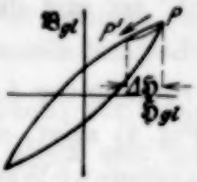


Fig. 5b.

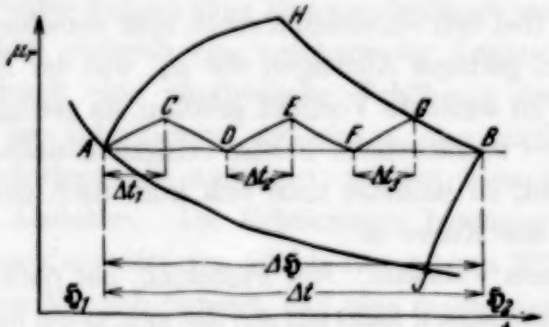


Fig. 6.

Die Vorgänge beim Schalten einer größeren Meßschleife (einige mOersted, vgl. Fig. 4, Kurve für 28,7 mOersted):

Der Absinkvorgang verläuft nach der Kurve α. Nach einiger Zeit nähert sich μ (nicht mehr μ_r!) einem Grenzwert (Kurve α); er sei zur Zeit t_1 erreicht. Wird jetzt unterbrochen (Abschalten der Meßschleife Kurve γ) und in t_2 wieder eingeschaltet, so erhält man zuerst einen um einige Prozente niedrigeren Wert von μ als vorher in t_1. Die Größe dieser Differenz hängt von der Zeit $t_2 - t_1$ ab. Der Wert, der vorher bei t_1 vorhanden war, wird rasch wieder annähernd erreicht (in 1 bis 2 Minuten auf Kurve β). Das Eisen befindet sich ohne das Meßfeld in einem sich entregenden Zustand (d. h. es verschlechtert sein μ); sobald aber das Meßfeld wieder eingeschaltet wird, *frischt es sich von selbst wieder auf* und stellt sich auf das dem erregenden Meßfeld entsprechende μ ein.

Die hier erwähnten Beobachtungen kann man auch bei ballistischen Messungen machen.

Wird Wechselstrom zur Magnetisierung verwendet, so ergibt sich ein konstantes μ, das einer „großen Erregung $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$" entspricht. So fanden viele Forscher im Gebiet der Anfangspermeabilität Abweichungen, die größere μ_r-Werte zeigen als die ideale Ganssche Kurve $\mu_r = f(\mathfrak{B}/\mathfrak{B}_s)$ angibt. Goldschmidt[1]) beobachtete ein Ansteigen der reversiblen Permeabilität mit wachsendem unterlagerten Wechselfeld. Es ist also zu vermuten, daß das reversible μ_r, allgemein betrachtet, durchaus dem idealen μ_r der Ganssschen Funktion entsprechen kann, daß aber das gemessene „aufgefrischt" ist und daher höher ausfällt.

Die Richtigkeit dieser Vermutung erhellt auch aus den Dauerversuchen. Der Absinkvorgang der Anfangspermeabilität nach einem Entmagnetisieren (Kurve α, Fig. 4) zeigt, daß ein Abschalten der Meßschleife (wie oben erwähnt) bei kleineren t-Werten keine Rolle spielt, man bleibt auf der Kurve α. Wird aber das kleine Meßfeld nach einer relativ langen Zeit von etwa 20 bis 100 Stunden (bei den einzelnen Proben sehr verschieden) eingeschaltet, so erhält man ein geringes Ansteigen von μ_r, was der Kurve β entspricht. Bei der Messung ist äußerste Vorsicht geboten, da geringe Erschütterungen — siehe unten — beträchtliche Fehler bringen können. Mißt man nach noch längerer Zeit, so befindet man sich kurz nach dem Einschalten auf dem Grenzwert der Kurve α.

C. Mechanische Versuche. Ein Probering, der nach dem Entmagnetisieren mehrere Tage lagert, zeigt ein μ_r, das sich kaum mehr zeitlich ändert. Es genügt aber ein leichtes Beklopfen mit einem Stück Holz oder eine kleine Druck- oder Zugänderung des Materials, um μ_r erheblich zu vergrößern. Sofort tritt (nach vorausgegangener Erhöhung) derselbe charakteristische Absinkvorgang ein, wie er nach einer Feldänderung erhalten wird.

Daß elastische Spannungen die reversible Permeabilität eines Materials[2]) sehr stark erhöhen können insbesondere bei den Nickel-Eisen-Legierungen, ist bekannt; diese Erhöhungen sind aber durchaus frei von zeitlicher Veränderung und entsprechen dem vorhandenen konstanten Spannungszustand; während die zeitliche Änderung von μ_r aus einer zeitlichen Änderung dieses Zustandes resultiert. Für die Messungen bei mechanischer Beanspruchung des magnetischen Materials wurde ein Probering hergestellt, dessen Wicklungen Aussparungen zeigten. Als Abschluß der Bleche diente auf jeder Seite ein dicker Pertinaxring.

[1]) R. Goldschmidt, ZS. f. techn. Phys. **11**, 8, 1930.
[2]) O. v. Auwers, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns [2] **9**, 262, 1930.

Einige Versuche: Man läßt Gewichte aus Messing aus verschiedenen Höhen auf den Pertinaxring fallen und beobachtet eine Erhöhung von μ_r, das dann absinkt. Die Erhöhung erfolgte durch die kinetische Energie des fallenden Körpers und entspricht dem oben gefundenen Wert $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$. Auch hier ist ein Konstanthalten von μ_r durch gleichmäßiges konstantes Beklopfen möglich (dauernde Energiezufuhr). Kleine Druckbeanspruchungen von einigen g/cm² ergeben schon beträchtliche Erhöhungen (z. B. leichtes Zusammendrücken der Bleche mit den Fingern, Gehen im Meßraum, Einlegen von Schaltern). Der Vorgang des Einschwingens läßt sich ebenfalls zeigen (siehe Fig. 4, Kurve β).

Eine Druckänderung bei Vollkompression des Ringes zeigt jedoch keinerlei Veränderung.

Bei Magnetisierung durch ein Querfeld (senkrecht zur Blechrichtung) zeigt sich ebenfalls zeitliche Desakkommodation, doch erst merklich bei Feldänderungen von einigen Oersted.

Der Probering wurde nun an einer Feder aufgehängt und ins Schwingen gebracht. Man erhält dadurch eine mechanische Zugbeanspruchung des Materials und dadurch eine rhythmische Erhöhung der Permeabilität (mit der Frequenz der Schwingung) auf ein μ_r, das schließlich konstant bleibt, wenn die Schwingungen andauern; werden diese abgebrochen, so beginnt sofort das Absinken. Die Erhöhungen betrugen z. B. bei einer Probe bei einer Ausschlagsweite von 10 bis 15 cm etwa 30% der Anfangspermeabilität. Dieser Versuch beweist, daß eine mechanische (periodische) Spannungsänderung mit der Zeit (vgl. die analogen Versuche mit Wechselstrom mit periodischer Feldänderung) die Ursache der Erhöhung bei der zeitlichen Desakkommodation darstellt.

Zusammenfassend läßt sich aussagen:

Eine zeitliche Desakkommodation wird durch jede Feldänderung und durch jede mechanische Spannungsänderung hervorgerufen.

D. Ballistische Versuche. Die Meßschleife, die zur Bestimmung von μ_Δ [zusätzliche Permeabilität, Definition siehe Ebinger[1])] aus $\Delta \mathfrak{B}/\Delta \mathfrak{H}$ dient, wurden nun durch Gleichstromänderungen (Feldänderungen) erzeugt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Versuchen bei Wechselstrom.

Der Probering wurde wie üblich entmagnetisiert und magnetisiert. Dann wurde kommutiert und sofort die 1., 10. und 100. Schleife durch

[1]) A. Elbinger, ZS. f. techn. Phys. **11**, 221, 1930; siehe dort auch weitere Literaturangaben.

Feldschwächung ($\Delta \mathfrak{H} < 20$ mOersted) gemessen; die zusätzliche Permeabilität μ_Δ nahm dabei um einige Prozent von der 1. zur 100. Schleife ab (Fig. 7 und 8). Wurde aber nach dem Kommutieren einige Zeit — z. B. 20 Minuten — gewartet und dann die 1. (0—1—2), 10. (2—3—4) und 100. (4—5—6) Schleife rasch hintereinander gemessen, so war das μ_Δ der 1. zur 100. Schleife nicht merklich verschieden. Die „molekulare Akkommodation" ist demnach ziemlich gering und die starke Änderung beim ersten Versuch durch zeitliche Desakkommodation zu erklären. Während sich μ_Δ der kleineren Schleife durch zeitliche Desakkommodation dauernd

Fig. 7.

Fig. 8.

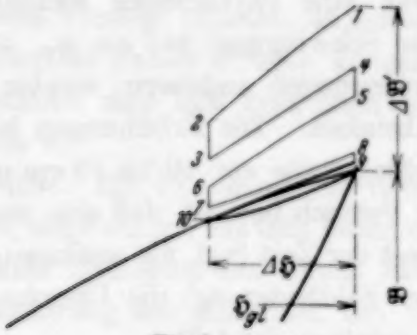


Fig. 9.

bis zu einem Grenzwert verringert, zeigt die Induktion der großen Schleife ($\Delta \mathfrak{H} > 100$ mOersted Feldänderung) eine dauernde Zunahme. Diese Zunahme zeigt sich auch bei unsymmetrischen Schleifen. Eine Vergrößerung (der irreversiblen Teile) kann sowohl durch molekulare Akkommodation (mehrfaches Durchlaufen der Schleifen) als auch durch magnetische Nachwirkung hervorgerufen sein (siehe die ausführlichen Versuche von Höller[1]) an Probe 10).

Erschütterung von den Proben ergab eine Erhöhung von μ_Δ mit nachfolgendem Absinken.

---

[1]) E. Höller, Dissertation Stuttgart 1927.

Bei der ballistischen Meßmethode ist es nicht leicht, eine genaue Grenze zwischen molekularer Akkommodation, magnetischer Nachwirkung und zeitlicher Desakkommodation festzustellen.

Die von Ebinger geschilderten Drehungen kleiner unsymmetrischer Hysteresesschleifen (ballistisch aufgenommen) lassen sich durch zeitliche Desakkommodation wie folgt erklären (vgl Fig 9):

Die Gesamtmagnetisierung besteht aus irreversiblen und reversiblen Vorgängen. Der reversible Teil wird durch die Wiederauffrischung (Erregung $\Delta\mathfrak{H}/\Delta t$) beim Kommutieren vergrößert und erhöht die Gesamtmagnetisierung $\mathfrak{B}$ um $\Delta\mathfrak{B}'$. Durch Feldschwächung kommt man von Punkt 1 nach 2, entsprechend der augenblicklich vorhandenen Permeabilität. Ablesung des Spiegelinstruments in Punkt 2 und Rückkehr der Drehspule in die Nullage erfordert Zeit. In dieser Zeit sinkt die Gesamtinduktion *kontinuierlich* nach 3 (Abklingen des reversiblen Teiles). Dieses Absinken kann aber durch das Instrument nicht erfaßt werden. Gemessen wird wieder auf den Abschnitten 3/4, 5/6 ... Als Endlage der Schleife erhält man die Punkte 9/10, die auf der großen Schleife liegen (Zustand nach langer Zeit). Verstreichen für die Vorgänge in 2/3, 4/5, 6/7 usw. gleiche Zeiten, so werden diese Abschnitte mit der Zeit immer kleiner, und zwar ist stets $2/3 > 4/5 > 6/7$ usw. Läßt man in der Darstellung diese Abschnitte weg — man erhält sie ja auch durch die Ablesung des Spiegelinstruments nicht —, so erhält man Figuren, wie sie in 7, 8 dargestellt sind. Durch Nachwirkung kann sich außerdem die Gesamtmagnetisierung verändern; dafür spricht die Tatsache, daß sich die Induktion unabhängig von der zeitlichen Desakkommodation erhöht, während $\mu_\Delta = \Delta\mathfrak{B}/\Delta\mathfrak{H}$ durch Desakkommodation abnimmt.

5. Die neuesten ferromagnetischen Theorien und die zeitliche Desakkommodation. Nach den Theorien von Ewing[1]), Weiss[2]), Würschmidt[3]), Gans[4]) stellt Heisenberg[5]) den Elementarmagnet als das magnetische Moment („Spinmoment") des Elektrons dar. Nach ihm herrscht zwischen der Spinrichtung zweier Elektronen vermutlich eine starke Wechselwirkungs-

[1]) A. Ewing, Magnetische Induktion im Eisen und verwandten Metallen. Berlin, Springer, 1892.

[2]) P. Weiss, siehe J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus, S. 136 ff.

[3]) J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus. Sammlung Die Wissenschaft **74**. Braunschweig, Vieweg & Sohn; ZS. f. Phys. **37**, 773, 1926.

[4]) R. Gans, Ann. d. Phys. **27**. 1, 1908; **29**, 301, 1909; **38**. 1065, 1910, **61**, 379, 1920; Phys. ZS. **11**, 988, 1910; **12**, 1053, 1911.

[5]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

energie, die auf einem Resonanz- oder Austauschphänomen beruht und zur Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen herangezogen wird. Dabei kann ein Atom in einem Gitter mit seinem „Nachbaratom" in „Austausch" treten, aber nur mit diesem. Die Anzahl der Nachbaratome richtet sich nach dem Gitter [vgl. die Ausführungen bei Preisach[1])].

Die für den Ferromagnetismus verantwortliche Wechselwirkung der Atome des Kristallgitters (nach der Weiss-Heisenbergschen Theorie) wird auch durch die äußere Feldstärke mitbedingt und die kontinuierlichen nahezu reversiblen Änderungen kommen dadurch zustande. Auf die magnetische Sättigung haben elastische Spannungen einen großen Einfluß und verändern diese stark. Man muß deshalb annehmen, daß auch die elastischen Spannungen auf die Größe der Wechselwirkung (molekulares Feld von Weiss) von großem Einfluß sind.

Die gleichartige und verbindende Wirkung zwischen mechanischen und magnetischen Kräften muß je nach dem Zusammenwirken den Körper in einen Zustand bringen, den man als „Verspannung" bezeichnen kann (siehe auch Preisach). Es ist aber noch nicht geklärt, warum einerseits so verschiedenartige Beanspruchungen dieselbe Wirkung hervorbringen und andererseits die chemische Zusammensetzung so große Unterschiede in den Wirkungen hervortreten läßt. Eine thermische Behandlung entspricht einer Auflösung der „Verspannung" des Zwangszustandes, in dem sich die Probe befindet.

Der Verfasser wird nun seine Versuche über die zeitliche Desakkommodation an Hand obiger Theorie erläutern:

Eine Lockerung der Verspannung hat eine Vergrößerung der reversiblen Permeabilität zur Folge, wobei das molekulare Feld offenbar geschwächt wird. Wirkt nun eine „Erregung" — $\Delta \mathfrak{H}/\Delta t$ oder eine andere mechanische Beanspruchung, wie sie oben beschrieben wurde — auf eine ferromagnetische Probe ein, so wird die reversible Permeabilität erhöht. Das entspricht einer „Lockerung" der Verspannung, die sich in einer Schwächung des molekularen Feldes auswirkt. Die Energiespeicherfähigkeit des Eisens wird dabei erhöht. Sobald die Erregung zu wirken aufhört, tritt das bekannte zeitliche Absinken der reversiblen Permeabilität ein, was ein erneutes „Verspannen" bedingt. Die Wirkung des molekularen Feldes vergrößert sich, und zwar so lange, bis eine neue Erregung einsetzt oder dauernd wirkt und dadurch einen neuen Gleichgewichtszustand hervorbringt. Hieraus muß man schließen, daß zum „Lösen" der Verspannungen „Energie"

[1]) F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1930.

aufgewendet werden muß, während die Energie zum erneuten Verspannen (Verringerung der potentiellen Energie) dem Absinkvorgang entspringt — denn dieser verläuft ja ohne jegliche äußere Beeinflussung. Das Verändern des molekularen Feldes braucht Zeit und deutet auf einen kontinuierlichen Energieaustausch. Neben diesen zeitabhängigen Verspannungen können auch kräftige zeitunabhängige Änderungen der Permeabilität, die kontinuierlichen oder auch diskontinuierlichen Charakter haben können, vorhanden sein. So kann sich die Gesamtmagnetisierung in einem Feldpunkt durch Weiterführung von diskontinuierlichen Vorgängen ohne weiteres noch ändern (Vergrößern — magnetische Nachwirkung!). Die kontinuierliche, größtenteils reversible Wirkung einer Feldänderung überlagert sich; ihre Veränderung ist nach Ablauf des Absinkvorgangs nicht mehr vorhanden. Die Gesamtmagnetisierung erhöht sich beim Erregen — Vergrößern der reversiblen Permeabilität — und erniedrigt sich darauf wieder. Eine Abwärtsbewegung der kleinen Meßschleife entspricht deshalb dem Vorgang beim Abklingen. Überwiegt die magnetische Nachwirkung, so kann auch ein Aufwärtsschieben von $\mathfrak{B}$ stattfinden. So ergeben sich die oben erwähnten verwickelten Vorgänge.

Vergleiche diese Ergebnisse auch mit den Versuchen von Preisach, der den Barkhauseneffekt an Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen untersuchte (keine zeitliche Desakkommodation beobachtet!).

6. Zusammenfassung.

1. Die zeitliche Desakkommodation eines magnetischen Materials verdankt ihre Entstehung (Erhöhung) der zeitlichen Einwirkung einer mechanischen, elastischen Spannungsänderung — eine mit „Erregung" bezeichnete Größe. Wie diese elastische Spannungsänderung erzeugt wird, ob durch Zug- oder Druckbeanspruchung, durch Erschütterungen, durch thermische Behandlung oder durch die Einwirkung eines magnetisierenden Feldes, das ja stets auch mechanische Spannungen hervorbringt, ist gleichgültig. Unwirksam scheint nur eine allseitig homogene mechanische Beanspruchung zu sein (Vollkompression). Der Zusammenhang der Erregung mit einer Erhöhung von μ_r wird erläutert und eine mögliche obere und untere Grenze für die Erhöhung der Permeabilität bei kleinen und großen Feldern angeführt.

2. Die ballistischen Untersuchungen der Proben ergeben dieselben charakteristischen Vorgänge wie bei den Wechselstromversuchen. Es ergibt sich eine Erklärung für das schon oft beobachtete Drehen von ballistisch aufgenommenen kleinen, unsymmetrischen Hystereseschleifen. Ferner

lassen sich von anderer Seite beobachtete Abweichungen der reversiblen Permeabilität von der Gansschen Kurve mit der zeitlichen Desakkommodation in Zusammenhang bringen.

3. Die zeitliche Desakkommodation ist eine Materialeigenschaft, denn die Untersuchung der einzelnen Eisenproben zeigt das Auftreten derselben in sehr verschiedener Größe. Sie hängt vermutlich von dem atomaren Aufbau der Kristallgitter ab.

4. Zur Erklärung der zeitlichen Desakkommodation werden die neuesten Theorien und experimentellen Versuche herangezogen. Die Vergrößerung der Permeabilität besteht in einem Lockern der mechanischen Verspannungen in den einzelnen Kristallgittern, die durch das innere (molekulare) Feld erneut unter Energieabgabe verspannt werden (daher das Absinken!). (Austauschwirkung — Resonanzphänomen in der Heisenbergschen Theorie.)

Herrn Prof. Herrmann, der mir in liebenswürdiger Weise die Einrichtungen des Schwachstromlaboratoriums der Technischen Hochschule zu Stuttgart zur Verfügung stellte und meine Arbeit mit ständigem großen Interesse verfolgte, spreche ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Budapest.)

Über die Verteilung der Intensitäten in den N_2 α- und NO β-Banden.

Von **F. Cavalloni** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. April 1932.)

Es wurden die Intensitäten der $N_2\alpha$-Banden zwischen 6700 und 5300 Å und der NOβ-Banden zwischen 4900 und 2700 Å mit Berücksichtigung der variablen Plattenempfindlichkeit gemessen.

Die auf ihre Intensitäten hin untersuchten Banden liegen für die $N_2\alpha$-Banden zwischen 6700 und 5300 Å, für die NOβ-Banden zwischen 4900 und 2700 Å. Die Intensitätsmessungen wurden photographisch ausgeführt, die Schwärzungen mit einem Zeissschen Registrierphotometer gemessen.

Bringt man, zwecks Intensitätsmessung, auf eine photographische Platte Intensitätsmarken mit Licht von einer bestimmten Wellenlänge λ an, so bekommt man letzten Endes eine Reihe zusammengehöriger Werte von Elektrometerausschlägen e des Registrierphotometers und von Intensitäten der Wellenlänge λ, wobei letztere in Bruchteilen oder Vielfachen einer willkürlich angenommenen Intensitätseinheit $J_1(\lambda)$ der Wellenlänge λ als $J(\lambda)/J_1(\lambda)$ ausgedrückt ist. Man kann schreiben, daß

$$e = f_\lambda\left[\frac{J(\lambda)}{J_1(\lambda)}\right]. \tag{1}$$

Diese Funktion, die man am bequemsten graphisch darstellt, gibt uns die sogenannte Schwärzungskurve. Bestimmt man nun auf Grund der Registrierphotogramme eines Bandenspektrums den Elektrometerausschlag, der zu einer bestimmten Wellenlänge desselben gehört, so kann man auf Grund obigen funktionellen Zusammenhanges den dazugehörigen Wert der Intensität des Bandenspektrums ebenfalls in der willkürlichen Einheit $J_1(\lambda)$ ausgedrückt bekommen. Handelt es sich um den Vergleich von Intensitäten kleiner Wellenlängengebiete, so kommt man mit einer Funktion f_λ aus.

Handelt es sich jedoch um den Vergleich von Intensitäten verschiedener Wellenlängen, so hat man für jede Wellenlänge, entsprechend der variablen Plattenempfindlichkeit, eine andere Funktion f_λ. Man muß also Intensitätsmarken verschiedener Wellenlängen auf die Platten photographieren. Dabei ist notwendig, daß man die Verteilung der Intensität im Spektrum der Lichtquelle kennt, mit Hilfe welcher man die Intensitätsmarken hervorruft, um die für die verschiedenen Wellenlängen benutzten Intensitäten $J_1(\lambda)$ aufeinander beziehen zu können. Das Verhältnis der verschiedenen Intensitätseinheiten $J_1(\lambda)$ für verschiedene Wellenlängen wird eben durch die Intensitätsverteilung im Spektrum der betreffenden Lichtquelle gegeben.

Als Lichtquelle bekannter Intensitätsverteilung wurde eine Wolframbandlampe der Firma Philips benutzt, die mit einem Strom von 6,5 Amp. betrieben wurde und deren Temperatur 1550° abs. betrug[1]). Wegen ihrer geringen Intensität wurde sie jedoch nicht direkt zum Herstellen der Intensitätsmarken benutzt, sondern diese wurden unter Verwendung eines Hansenschen Stufenblendenkondensors mit einem Nernststift aufgenommen und die Stufen nachher auf die bekannten Intensitäten der Wolframbandlampe bezogen. Auf jede photographische Aufnahme des untersuchten Bandenspektrums wurde das Spektrum der Wolframbandlampe und der Nernststufen mitphotographiert. Die Kalibrierung des Nernstspektrums geschah auf folgende Weise. Die Elektrometerausschläge e_W des Wolframspektrums wurden aus der Photometerkurve dieses Spektrums für die Wellenlängen der Bandkanten entnommen. Zu jedem Wert von e_W gehört auf Grund der dazugehörigen Schwärzungskurve

$$e_W = f_\lambda \left[\frac{J(\lambda)_W}{J_1(\lambda)_N}\right], \tag{2}$$

die man aus den mitphotographierten Nernststufen konstruiert, ein Wert von

$$\alpha_W = \frac{J(\lambda)_W}{J_1(\lambda)_N}. \tag{3}$$

Dabei bedeutet $J(\lambda)_W$ die Intensität des Wolframspektrums, $J_1(\lambda)_N$ die Intensität der höchsten Stufe des mit dem Stufenblendenkondensor photographierten Nernstspektrums bei der Wellenlänge λ. Da nun $J(\lambda)_W$ bekannt ist, lassen sich auch die $J_1(\lambda)_N$ ohne weiteres berechnen.

---

[1]) Die Intensitätsverteilung im Spektrum der Wolframbandlampe ist den Messungen von W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Proc. Int. Congr. of Illum. 1926, S. 100, entnommen.

Als Maß der Intensität einer Bande kann man entweder die gesamte innerhalb derselben enthaltene Energie betrachten, oder die Energie, die zu dem intensivsten Bandenkopf gehört.

Die Messung der Intensität einer Bande wurde auf folgende Weise durchgeführt. Mit Hilfe des zu der Bandkante der Wellenlänge λ_0 gehörenden Photometerauschlages $e_B(\lambda_0)$ und der dazugehörenden Schwärzungsfunktion f_{λ_0} wurde das Verhältnis

$$\alpha_B = \frac{J(\lambda_0)_B}{J_1(\lambda_0)_N} \tag{4}$$

ermittelt. Dabei bedeutet $J(\lambda_0)_B$ die Intensität der Bandkante. Wie oben erwähnt, ist $J_1(\lambda_0)_N$ bereits aus der Relation (3) bekannt. Setzen wir diesen bekannten Wert

$$J_1(\lambda_0)_N = \frac{J(\lambda_0)_W}{\alpha_W} \tag{3'}$$

in Gleichung (4) ein, so erhalten wir daraus

$$J(\lambda_0)_B = \frac{\alpha_B}{\alpha_W} \cdot J(\lambda_0)_W. \tag{5}$$

Auf diese Weise konnte nun die Intensität, die zu dem maximalen Elektrometerausschlag innerhalb einer α-Bande gehörte, bestimmt werden. Die Dispersion des Spektralapparates in dem hierbei in Frage kommenden Wellenlängengebiet war verhältnismäßig klein (51 bis 23 Å/mm), so daß es sich als unmöglich erwies, die Intensitäten der zu einer einzigen α-Bande gehörenden fünf Bandenköpfe einzeln zu bestimmen.

Die β-Banden hingegen befinden sich in einem Wellenlängengebiet, wo die Größe der Dispersion des Spektralapparates (20 bis 4 Å/mm) es gestattet, die Intensitäten der hier auftretenden zwei Bandenköpfe innerhalb einer Bande einzeln zu bestimmen.

Die Gesamtenergie einer Bande ist definiert durch $\int J(\lambda)_B \, d\lambda$, wobei die Integration von der Bandkante bis in das Unendliche bzw. bis Null zu erstrecken ist.

Um den Wert dieses Integrals zu ermitteln, mußte man die Photometerkurve auf Grund der Schwärzungsfunktion in eine Intensitätskurve umzeichnen. Dabei wurden als Abszissen die Wellenlängen λ, als Ordinaten die schon definierten $J(\lambda)_B/J_1(\lambda)_N$ aufgetragen. Bemerkt sei, daß f_λ innerhalb einer einzigen Bande sich kaum mit der Wellenlänge ändert. Daher wurde die zu der Bandkantenwellenlänge gehörige Funktion f_λ stets innerhalb

einer ganzen Bande angewandt. Man bestimmt nun den Inhalt β der Fläche, die die so erhaltene Intensitätskurve mit der Abszissenachse einschließt:

$$\beta = \int \frac{J(\lambda)_B}{J_1(\lambda)_N} d\lambda. \tag{6}$$

Die Grenzen dieses Integrals sind einerseits die Wellenlänge der Bandenkante, andererseits jene Wellenlänge, bei welcher die Intensität der Bandenlinien praktisch den Wert Null erreicht hat. Wenn man nun annimmt, daß innerhalb einer Bande $J_1(\lambda)_N$ konstant ist, und zwar den Wert beibehält, den es bei der Wellenlänge λ_0 der Bandkante hat, so kann man es vor das Integralzeichen setzen und erhält

$$\beta = \frac{1}{J_1(\lambda_0)_N} \int J(\lambda)_B d\lambda. \tag{6'}$$

Daraus ergibt sich ohne weiteres das gesuchte $\int J(\lambda)_B d\lambda$.

Definiert man die Intensität einer Bande als die Intensität des Bandenkopfes, so kann man die früher auseinandergesetzte Methode anwenden, ohne dabei irgendeine Vernachlässigung zu machen. Definiert man dagegen die Intensität als $\int J(\lambda)_B d\lambda$, so sind folgende Voraussetzungen nötig: 1. Die Funktion f_λ ändert sich innerhalb einer Bande nicht mit der Wellenlänge. 2. $J_1(\lambda)_N$ ist für eine Bande konstant. Die erste Voraussetzung gibt zu verschwindend kleinen Fehlern Anlaß, die zweite kann jedoch größere Fehler verursachen.

Die Banden wurden im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs photographiert. Die Erregung geschah in der Weise, wie sie R. F. Schmid[1]) beschrieb. Die Farbe vom Nachleuchten war gelb.

Die Aufnahmen wurden mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen E I in dessen erster (von 8000 bis 3200 Å) und zweiter Position (von 3400 bis 2400 Å) auf Ilford und Perutz panchromatischen bzw. Perutz Extrarapid-Platten gemacht. Die Expositionszeiten variierten zwischen 1 und 10 Stunden.

Die an den $N_2\alpha$-Banden gewonnenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen die Vibrationsquantenzahlen n' des Anfangs- und n'' des Endzustandes, in der zweiten die Wellenlängen, in der dritten und vierten Spalte die von Cario und Kaplan[2]) und von Kneser[3]) gemessenen Intensitätswerte, zum Vergleich mit den

[1]) R. F. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 279, 1930.
[2]) G. Cario u. J. Kaplan, ZS. f. Phys. **58**, 769, 1929.
[3]) H. O. Kneser, Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften VIII, S. 229

Tabelle 1.

$n' - n''$	λ Å	Relative Intensitäten nach		$\int J(\lambda)_B d\lambda$	$J(\lambda)_B$
		Carlo-Kaplan	Kneser		
5—3	6704	5	4	5,86	0,360
6—4	6624	3	6	2,80	0,496
7—5	6545	2	4	4,04	0,230
8—6	6469	0	2	3,36	0,194
9—7	6394	—	3	3,84	0,204
10—8	6323	—	6	4,38	0,256
11—9	6252	—	10	9,88	0,410
12—10	6185	—	5	5,58	0,210
6—3	6076	5	3	2,20	0,124
7—4	6014	5	1	2,30	0,248
8—5	5959	5	1	4,36	0,246
9—6	5906	6	2	5,64	0,312
10—7	5855	4	6	5,88	0,342
11—8	5804	3	10	16,56	0,792
12—9	5755	0	6	9,36	0,430
10—6	5442	5	2	1,32	0,116
11—7	5407	6	8	4,10	0,268
12—8	5375	4	5	3,48	0,222

eigenen Messungen, die in den letzten beiden Spalten stehen. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, um den Vergleich der älteren Resultate mit den jetzigen zu erleichtern.

Die Figur ist so gezeichnet, daß der Intensität der Bande 7 — 5 jeweils eine Linie gleicher Länge entspricht. Besonders auffallend ist der Unterschied im Vergleich zu den Kaplanschen Ergebnissen bei den Banden 10 — 6, 11 — 7 und 12 — 8. Die Abweichungen der eigenen Resultate von den von Carlo und Kaplan und von Kneser publizierten sind beträchtlich. Das ist darauf zurückzuführen, daß letztere ihre Ergebnisse wahrscheinlich nur auf Grund von Schätzungen erhielten.

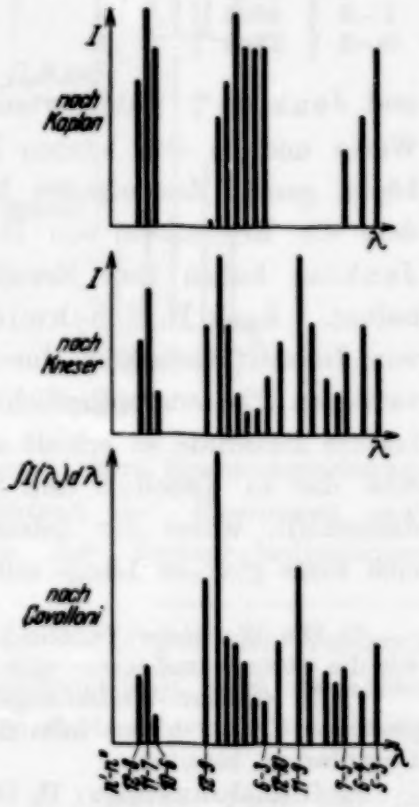


Fig. 1.

In Tabelle 2 und 3 sind die an den NO β-Banden gewonnenen Ergebnisse zusammengestellt. In den ersten beiden Spalten sind wieder die Vibrationsquantenzahlen n', n'' und die Wellenlängen eingetragen, in der dritten die von Johnson

Tabelle 2.

$n' - n''$	Å	Relative Intensitäten nach Johnson	$\int J(\lambda)_B d\lambda$	$J(\lambda)_B$	$J(\lambda)_B$
3—17	4898	2	2,13	0,123	0,114
5—18	4755	1	0,89	0,155	0,055
4—17	4674	—	1,36	—	—
3—16	4574	5	4,27	0,152	0,118
2—15	4480	3	3,17	0,097	0,093
3—15	4291	3	4,51	0,128	0,126
2—14	4201	4	6,94	0,118	0,110
1—13	4113	4	4,58	0,104	0,089
0—12	4028	6	7,33	0,168	0,159
2—13	3950	2	3,19	0,069	0,060
4—14	3880	5	5,66	0,126	0,111
0—11	3788	10	12,09	—	—

Tabelle 3[1]).

$n' - n''$	λ[2]) Å	Relative Intensitäten nach Johnson	Relative Intensitäten nach Schmid	$\int J(\lambda)_B d\lambda$	$J(\lambda)_B$	$J(\lambda)_B$
0—9	3377	10	5,0	6,21	0,001 12	0,000 96
0—8	3198	10	12,5	9,17	0,001 53	0,001 05
0—7	3035	10	18,0	13,87	0,001 89	0,001 44
0—6	2885	10	6,0	13,32	0,001 35	0,001 22
1—6	2802	4	0,8	verschwindend klein		
0—5	2748	9	3,0	5,07	0,000 60	0,000 53

und Jenkins[3]) publizierten Resultate, in der vierten die $\int J(\lambda)_B d\lambda$-Werte und in den letzten beiden die Intensitäten der beiden Bandenköpfe, gemäß den eigenen Messungen. In Tabelle 3 sind noch außerdem die Ergebnisse von R. F. Schmid[4]) eingetragen. Johnson und Jenkins haben ihre Resultate nur auf Grund von Schätzungen erhalten. Auch R. F. Schmid hat seine Messungen unter Zuhilfenahme von Intensitätsmarken durchgeführt, doch ohne Berücksichtigung der variablen Plattenempfindlichkeit. Es ist bemerkenswert, um wieviel bessere Resultate er erhielt als Johnson und Jenkins. In Fig. 2 und 3 sind die in Tabelle 2 und 3 zusammengestellten Ergebnisse graphisch dargestellt, wobei der Intensität der Bande 3 — 17 bzw. 0 — 8 jeweils eine Linie gleicher Länge entspricht.

[1]) Die Werte der Tabelle 3 sind in anderen Intensitätseinheiten angegeben wie die übrigen und lassen sich daher mit diesen nicht unmittelbar vergleichen.

[2]) In diesem Wellenlängenbereich wurde als Vergleichslichtquelle der positive Krater einer mit Siemensscher Homogenkohle *A* versehenen Bogenlampe benutzt.

[3]) R. C. Johnson u. H. G. Jenkins, Phil. Mag. (7) **2**, 621, 1926.

[4]) R. F. Schmid, ZS. f. Phys. **59**, 850, 1930.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die relativen Intensitäten der 18 $N_2\alpha$- und 18 $NO\beta$-Banden gemessen. Die dazugehörigen Quantenzahlen sind für die α-Banden der schon erwähnten Arbeit von Kneser, für die β-Banden einer Publikation von Mulliken[1]) entnommen.

Was die Ausführung der Messungen betrifft, sei noch bemerkt, daß nur richtig exponierte, tadellos schleierfreie Aufnahmen verwertet wurden.

Die erhaltenen Resultate sind Mittelwerte aus von mehreren Platten erhaltenen Daten. Fehlerquellen, wie z. B. Stromschwankungen der das

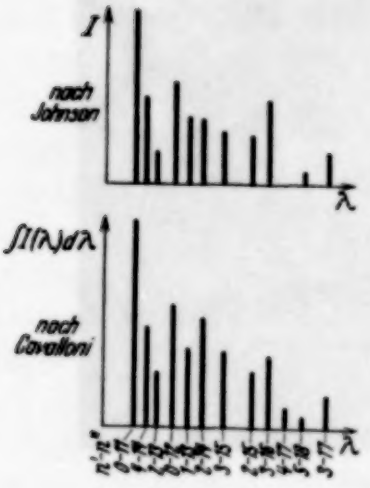


Fig. 2.

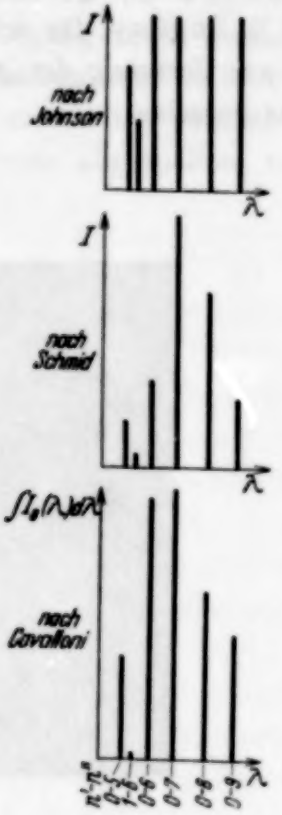


Fig. 3.

Vergleichsspektrum erzeugenden Lampe, oder stärkere Spannungsschwankungen der Photometerakkumulatoren während der Messungen usw. wurden durch sorgfältiges Konstanthalten der Versuchsbedingungen vermieden.

Dadurch, daß bei der Bestimmung von $\int J(\lambda)_B d\lambda$ der Ausdruck $J_1(\lambda)_N$ als konstant betrachtet wird [s. Gleichung (6′)], wird ein Fehler begangen. Um die Größe dieses Fehlers abzuschätzen, wurde festgestellt,

[1]) R. S. Mulliken, H. A. Barton u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.

um wieviel Prozent sich $J_1(\lambda)_N$ innerhalb einer Bande ändert. Der sich auf diese Weise ergebende mittlere Fehler beträgt bei den β-Banden 3%, bei den α-Banden 15%.

Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Budapest ausgeführt. Die benutzten Apparate verdankt das Institut dem Ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchényi-Gesellschaft.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. B. Pogány, für seine wertvollen Ratschläge und sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit an dieser Stelle meinen allerwärmsten Dank auszusprechen.

Der Plastizitätsmechanismus.

Von N. Seljakow in Leningrad.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. April 1932.)

Steinsalzstücke wurden einem Druck von 1,5 bis 2 kg/mm² (einer Stauchung von 8 bis 10%) oder aber einer Biegung unter Wasser mit der Biegungsachse [100] und einem Krümmungshalbmesser von 35 bis 50 mm unterworfen. Aus den so erhaltenen Stücken wurden parallel den drei Würfelflächen Platten von ungefähr 1 mm Dicke abgespalten, von denen Laueaufnahmen gemacht wurden.

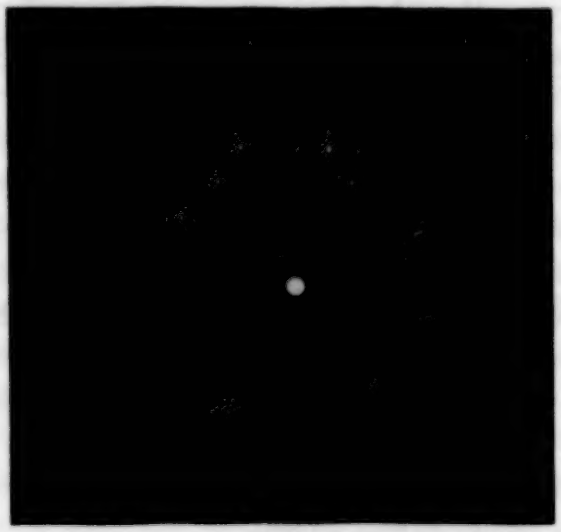


Fig. 1.

Fig. 1 stellt eine typische Röntgenaufnahme des deformierten Steinsalzes dar, für den Fall, wo das Bündel der Röntgenstrahlen nicht in der Gleitfläche liegt und senkrecht zur Würfelfläche steht, oder für den Biegungsfall, wo das Bündel senkrecht zur Biegungsachse ist. Ähnliche Röntgenaufnahmen werden dadurch charakterisiert, daß alle Flecken auf der einen Seite des Zentralfleckens beträchtlich stärker ausgezerrt sind als auf dessen anderer Seite (asymmetrischer Asterismus).

Eine Berechnung, die mit Hilfe der stereographischen Projektion ausgeführt wurde, hat gezeigt, daß wir in den Teilen des Kristalls, welche den Grenzen der Fläche nahe liegen, in der das Abgleiten stattgefunden

hat, ein monoklines Gitter haben (eine Symmetrieachse zweiter Ordnung und eine zu ihr senkrechte Symmetriefläche), was den obenerwähnten asymmetrischen Asterismus bewirkt. Solch eine Änderung der Gittersymmetrie wird von dem elastischen Schub in der [101]-Fläche mit der Gleitrichtung [101] bewirkt, dessen Größe durch den Winkel α charakterisiert wird (siehe Fig. 2).

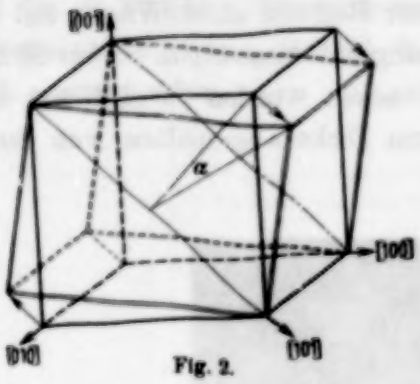


Fig. 2.

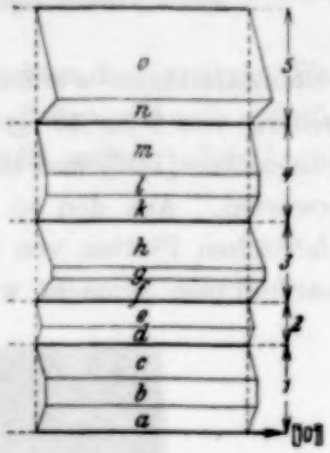


Fig. 3.

Ein deformierter NaCl-Kristall kann schematisch als eine Reihe von Platten 1, 2, 3, 4, 5 usw. dargestellt werden (Fig. 3); diese werden als Erfolg des plastischen Gleitens gebildet und bestehen aus einer Reihenfolge von Schichten *b*, *g* und *l* mit einer Würfelsymmetrie und Monoklinschichten *a*, *c*, *d*, *e*, *f*, *h*, *k*, *m*, *n* und *o* mit verschiedenen Winkeln α. Die obere Grenze von α, die experimentell gefunden wurde, betrug 1^0, was die Größe der inneren Spannungen auf 30 kg/mm² zu schätzen erlaubt (wenn wir es mit einem elastischen Schub zu tun haben).

Leningrad-Sosnowka, Physikalisch-Technisches Institut.

Zur Dispersionstheorie im metallischen Leiter.

Von **Y. Fujioka** in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1932.)

Es wird untersucht, wie sich die Elektronen nach der quantenmechanischen Elektronentheorie im metallischen Leiter unter dem Einfluß eines zeitlich periodischen äußeren Feldes verhalten. Wenn man dabei die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen nicht berücksichtigt, so erhält man für hohe Frequenzen die gewöhnliche Dispersionsformel und für niedrige Frequenzen eine Beziehung, die der Thomsonschen Streuformel für freie Elektronen ähnlich ist. Die Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit den Gitterschwingungen kann nach einer Arbeit von Kronig als Dämpfungseffekt aufgefaßt werden. Diese Dämpfung wird aus den Übergangswahrscheinlichkeiten, die durch die Gitterschwingungen induziert werden, berechnet. Das Resultat der numerischen Abschätzung stimmt mit dem Experiment größenordnungsmäßig überein.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung. Die wellenmechanische Behandlung der Elektronen im metallischen Leiter ist seit der ersten Arbeit von Sommerfeld durch mehrere Autoren sehr weit entwickelt worden[1]). In diesen Arbeiten wird stets die Wirkung des Gitters auf das Elektron durch ein dreifach periodisches Feld dargestellt. Der Zustand eines Elektrons kann dann durch drei Quantenzahlen charakterisiert werden, die ungefähr den Impulskomponenten des Elektrons entsprechen — nicht genau; denn die Wechselwirkung mit dem Gitter hat zur Folge, daß die Elektronen sich nicht gleichförmig bewegen. Dann können im allgemeinen die Elektronen auch Strahlung absorbieren und emittieren. Man kann also die Eigenfrequenzen der Metallelektronen als die Differenzen zwischen zwei kombinierenden Termen einführen und folglich die gewöhnliche Dispersionsformel auf die Metallelektronen anwenden. Diesem Gedankengang folgend hat Kronig[2]) mit den Blochschen Eigenfunktionen den im Metall durch das auffallende Licht erzeugten Strom und damit auf Grund der Maxwellschen phänomenologischen Theorie die Leitfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante für hohe Frequenzen berechnet. In seiner zweiten Arbeit hat Kronig[3]) die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen als Dämpfungs-

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928; F. Bloch, I, ebenda **52**, 555, 1929; II, ebenda **59**, 208, 1930; R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; L. Nordheim, ebenda **9**, 607, 1931.

[2]) R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929. Im folgenden als Kronig I zitiert.

[3]) R. de L. Kronig, ebenda **133**, 255, 1931. Im folgenden als Kronig II zitiert.

glied in der Dispersionsformel berücksichtigt und das Gebiet niedriger Frequenzen genauer diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit wird die Wirkung des oszillierenden Feldes auf die Metallelektronen und die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen nach der Blochschen Theorie streng berechnet. In § 2 wird der Einfluß des Feldes auf die Elektronen nach der Diracschen Störungstheorie behandelt. Es zeigen sich zwei Wirkungen: die eine ist die Beschleunigung der Elektronen, und die andere ist ihre Anregung in höhere Zustände. Bei kleinen Frequenzen ist die Beschleunigung, bei hohen Frequenzen die Anregung wesentlich. Den Strom, der durch diese Feldeinflüsse erzeugt wird, berechnen wir nach der wellenmechanischen Definition in § 3. Man erhält die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel, die für niedrige Frequenzen ungefähr in die Thomsonsche Streuformel übergeht. Bei verschwindender Frequenz würde der Strom mit der Zeit unendlich groß werden, solange man die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen nicht berücksichtigt. In § 4 wird der Einfluß der Gitterschwingungen im Anschluß an Kronig als Unschärfe des Elektronenzustandes eingeführt, und es wird gezeigt, daß dieser Einfluß zu einem Dämpfungsglied in der Dispersionsformel führt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die Behandlung der Störungsgleichungen in § 5 (hohe Frequenz) und in § 6 (niedrige Frequenz) bewiesen. Dabei kann man die Größe des Dämpfungsgliedes aus der Wahrscheinlichkeit der Übergänge berechnen, die durch die Gitterschwingungen induziert werden.

§ 2. Einfluß des oszillierenden Feldes auf die Metallelektronen. Wir behandeln ein Elektron in einem dreifach periodischen Felde, wobei, wie in der Theorie der Leitfähigkeit, die Wirkung der anderen Elektronen vernachlässigt wird. Die Periode des Feldes in jeder Koordinatenrichtung sei a, und wir nehmen an, daß die Koordinatenachsen $x\,y\,z$ mit den Kristallachsen parallel sind. Statt einer Randbedingung nehmen wir nach Bloch[1]) an, daß die Eigenfunktionen in der x-, y- und z-Richtung die Periode $K = aG$ besitzen sollen, wo K die Kantenlänge des von Bloch eingeführten Elementarwürfels ist. Die Eigenfunktion soll in diesem Elementarwürfel normiert sein. Der zeitunabhängige Teil ψ der Eigenfunktion eines Elektrons genügt der Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\,\psi = 0. \tag{1}$$

[1]) F. Bloch I, l. c.

m ist die Elektronenmasse und V das dreifach periodische Feld. Nach Bloch (l. c. I) läßt sich ψ als modulierte ebene Welle mit drei Quantenzahlen darstellen:

$$\psi_{k_x k_y k_z} = e^{\frac{2\pi i}{K}(k_x x + k_y y + k_z z)} u_{k_x k_y k_z}. \tag{2}$$

Wir gebrauchen der Einfachheit halber $\mathfrak{k}$ anstatt des Quantenzahltripels k_x, k_y, k_z und den absoluten Betrag von $\mathfrak{k}$ nennen wir k. Also:

$$\psi_{\mathfrak{k}} = e^{\frac{2\pi i}{K}(\mathfrak{k}, \mathfrak{r})} u_{\mathfrak{k}}. \tag{2'}$$

$u_{\mathfrak{k}}$ ist eine dreifach periodische Funktion mit der Periode a[1]). Für freie Elektronen ist $u_{\mathfrak{k}} = \text{const}$, und für stark gebundene Elektronen ist der Verlauf von $u_{\mathfrak{k}}$ in einem Periodenkubus (a^3) ähnlich dem einer Schrödinger-Funktion im einzelnen Atom. Die Energie ist für freie Elektronen

$$E_{\mathfrak{k}} = \omega k^2, \tag{3}$$

wo

$$\omega = \frac{h^2}{2mK^2}. \tag{4}$$

$\mathfrak{k}$ hängt vom Impuls des Elektrons ab, und zwar ist für freie Elektronen der Impuls durch

$$\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{k}h}{K} \tag{5}$$

gegeben.

Wenn die Elektronen *stark* gebunden sind, läßt sich die Energie nicht mehr in der parabolischen Form (3) schreiben, sondern in der Kosinusform

$$E = \text{Const} - \text{Const}\left(\cos\frac{2\pi k_x}{G} + \cos\frac{2\pi k_y}{G} + \cos\frac{2\pi k_z}{G}\right).$$

Für *schwach* gebundene Elektronen kann man näherungsweise von einer modifizierten Parabel sprechen[2]). In den beiden letzten Fällen kann man für Elektronen, deren Quantenzahlen $\mathfrak{k}$ klein sind, näherungsweise Gleichung (3) benutzen, wenn man dabei ω durch eine kleinere Konstante ersetzt. D. h. die Masse des Elektrons wird scheinbar vergrößert.

Die Abweichung von der Parabel ist für schwach gebundene Elektronen an der Stelle $k_x, k_y, k_z = \pm\frac{n+1}{2}G$ am merklichsten. Hier erscheinen

[1]) Im kubischen System unterscheidet man einfach kubische, körperzentrierte und flächenzentrierte Gitter. Wenn pro Atom immer ein freies Elektron da ist, so werden in den genannten Gittern ein, zwei bzw. vier freie Elektronen pro Elementarzelle gerechnet werden müssen. Im folgenden soll nur das einfach kubische Gitter behandelt werden.

[2]) R. Peierls, l. c.

Diskontinuitäten in der Kurve. Wir behandeln in dieser Arbeit nur den Fall freier Elektronen. Die Diskontinuitäten in der Energiekurve treten in der Rechnung nicht auf. Nur wo es nötig ist, werden sie qualitativ diskutiert.

Es soll nun ein elektrisches Wechselfeld in der x-Richtung angenommen werden,

$$\mathfrak{E}_x = F \cos 2\pi \nu t. \tag{6}$$

In diesem Ansatz ist also die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes vernachlässigt. Die Störungsenergie ist

$$-\varepsilon F x \cos 2\pi \nu t,$$

wo ε die Elektronenladung bedeutet. Die zeitabhängige Wellengleichung für das Elektron ist

$$\Delta \psi(t) - \frac{8\pi^2 m}{h^2}(V - \varepsilon F x \cos 2\pi \nu t)\,\psi(t) + \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = 0. \tag{7}$$

Wir wollen nun ein Wellenpaket bauen[1]), und dies soll die Rolle der ungestörten Eigenfunktion spielen. Solche Wellenpakete wurden von Bloch (l. c. I) eingeführt, um das Unendlichwerden der Störungsmatrix zu vermeiden. Hier ist es auch deshalb nötig, weil nach (6) die Abhängigkeit der Feldstärke vom Ort vernachlässigt wurde. Das ist aber nur dann berechtigt, wenn die ungestörte Eigenfunktion sich nur über einen Bereich erstreckt, in dem sich die Feldstärke nicht wesentlich ändert. Es sei also

$$\Phi(0) = \sum_{\mathfrak{k}} c_{\mathfrak{k}}(0)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{\mathfrak{k}} t}\, \psi_{\mathfrak{k}}, \tag{8}$$

mit der Normierungsbedingung

$$\sum_{\mathfrak{k}} |c_{\mathfrak{k}}(0)|^2 = 1.$$

Der Mittelwert der Koordinate im Wellenpaket sei $\bar{\mathfrak{r}}$, $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, der des Impulses $\bar{\mathfrak{k}}$ $(\bar{k}_x, \bar{k}_y, \bar{k}_z)$. Wenn sich das Wellenpaket über viele Gitterpunkte erstreckt, so kann man es (wie es z. B. aus der Ungenauigkeitsrelation folgt) so aufbauen, daß $c_{\mathfrak{k}}(0)$ nur dann einen von Null wesentlich verschiedenen Wert hat, wenn $|\mathfrak{k} - \bar{\mathfrak{k}}| \ll |\bar{\mathfrak{k}}|$ ist. Aus der Formel (8) bekommt man

$$c_{\mathfrak{k}}(0) = e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\bar{\mathfrak{k}}} - E_{\mathfrak{k}})\, t} \int_{(K^3)} \Psi\, \psi_{\mathfrak{k}}\, dv, \tag{9}$$

[1]) Herr Dr. Nordheim hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß man das Wellenpaket nicht in der von Bloch angegebenen speziellen Form zu bauen braucht. Die Rechnung wird durch Vermeidung dieses speziellen Ansatzes vereinfacht.

Ψ wird durch

$$\Phi = e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{\mathfrak{k}}} \Psi$$

gegeben.

Die gestörte Eigenfunktion entwickeln wir nach den Funktionen (2'), deren Koeffizienten $c_{\mathfrak{k}}$ zeitabhängig sein sollen. Die $c_{\mathfrak{k}}$ müssen dann der Differentialgleichung

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} c_{\mathfrak{k}'} = -\sum_{\mathfrak{k}} W_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} c_{\mathfrak{k}} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'})t} \tag{10}$$

genügen, wo

$$W_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}} = -\int_{(K^3)} \varepsilon F x \cos 2\pi \nu t \, \psi^*_{\mathfrak{k}'} \psi_{\mathfrak{k}} \, dv$$

ist. Indem man in üblicher Weise zur Berechnung der ersten Näherung rechts für $c_{\mathfrak{k}}$ seinen Anfangswert $c_{\mathfrak{k}}(0)$ setzt, bekommt man

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_{\mathfrak{k}'} &= \frac{2\pi i}{h} \varepsilon F \frac{1}{2} \sum_{\mathfrak{k}} \left[e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} + h\nu)t} + e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} - h\nu)t} \right] \\ &\quad \cdot c_{\mathfrak{k}}(0) \int_{(K^3)} x \, \psi^*_{\mathfrak{k}'} \psi_{\mathfrak{k}} \, dv, \\ &= \frac{2\pi i}{h} \varepsilon F \frac{1}{2} \left[e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\bar{\mathfrak{k}}} - E_{\mathfrak{k}'} + h\nu)t} + e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\bar{\mathfrak{k}}} - E_{\mathfrak{k}'} - h\nu)t} \right] \\ &\quad \cdot \int_{(K^3)} x \Psi \psi^*_{\mathfrak{k}'} \, dv. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Für $\mathfrak{k}' \approx \bar{\mathfrak{k}}$ (also in dem Fall, wo die Wellenzahl des Elektrons sich nur wenig ändert) geht die Formel (11) unter Benutzung der Beziehung

$$\int_{(K^3)} x \Psi \psi^*_{\mathfrak{k}'} \, dv = -\frac{K}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{k}'} c_{\mathfrak{k}'}(0)$$

in die der Blochschen Beschleunigungsformel analoge Gleichung

$$c_{\mathfrak{k}'} = c_{\mathfrak{k}'}(0) - \frac{K \varepsilon F}{h} \frac{\sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu} \frac{\partial}{\partial \mathfrak{k}'} c_{\mathfrak{k}'}(0) \tag{12}$$

über.

Wenn die Differenz $\mathfrak{k}' - \bar{\mathfrak{k}}$ groß wird, bekommt man

$$c_{\mathfrak{k}'} = \varepsilon F \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} + h\nu)t} - 1}{-(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} + h\nu)} + \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} - h\nu)t} - 1}{-(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'} - h\nu)} \right] X(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}), \tag{13}$$

wo

$$X(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}) = \int_{(K^3)} x \Psi \psi^*_{\mathfrak{k}'} \, dv.$$

Hierin haben wir anstatt $\bar{\mathfrak{k}}$ einfach $\mathfrak{k}$ geschrieben, da $|\mathfrak{k}' - \mathfrak{k}| \gg |\mathfrak{k} - \bar{\mathfrak{k}}|$ ist. Dabei verschwindet $X(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})$ nur dann nicht, wenn $\mathfrak{k}'$ in der Nähe von

$(\bar{k}_x \pm n_x G,\ \bar{k}_y \pm n_y G,\ \bar{k}_z \pm n_z G)$ liegt. Wenn eine der ganzen Zahlen n_x, n_y oder n_z von Null verschieden ist, so muß man in (13) die Veränderung der $c_{\mathfrak{k}'}$ als eine Anregung denken.

Aus diesen Formeln (12) und (13) ersieht man, wie sich das Elektron, das am Anfang in dem Zustand $\mathfrak{k} \approx \bar{\mathfrak{k}}$ sich befindet, in dem Felde $F \cos 2\pi\nu t$ benimmt. Wenn ν klein ist, wird es im wesentlichen nur von dem Beschleunigungsglied (12) beeinflußt, da das andere Glied (13) wegen des großen Nenners praktisch keine Rolle spielt.

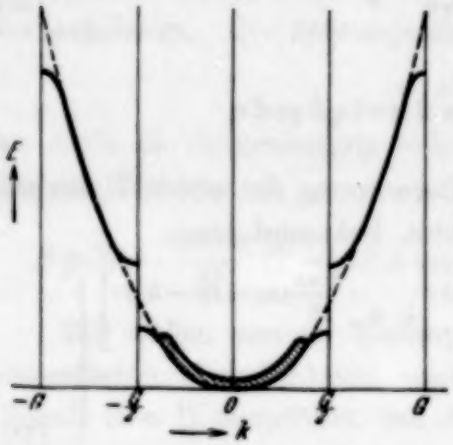


Fig. 1a.

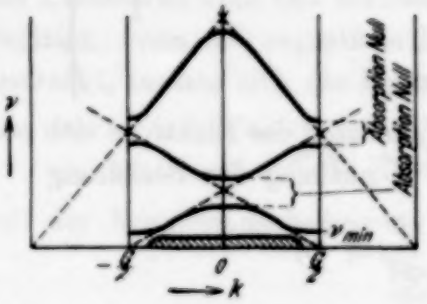


Fig. 1b.

Wenn ν groß ist, spielt das Beschleunigungsglied keine wichtige Rolle wegen des großen Nenners, und das Anregungsglied (13) gibt den wesentlichen Beitrag. Die Resonanzfrequenz

$$\nu = \pm \frac{1}{h} (E_{\mathfrak{k} \pm \mathfrak{n}G} - E_{\mathfrak{k}})^{1})$$

ist eine Funktion von $\mathfrak{k}$. Wenn die Energie sich in der Form

$$E = E(k_x) + E(k_y) + E(k_z)$$

schreiben läßt, kann man, falls von den drei ganzen Zahlen n_x, n_y und n_z nur eine von Null verschieden ist, den Anregungsvorgang im wesentlichen als ein eindimensionales Problem behandeln. Fig. 1a zeigt die Energiekurve in dem eindimensionalen Fall als Funktion von k, und Fig. 1b zeigt die Resonanzfrequenz für $k \to k \pm G$ und $k \to k \pm 2G$ als Funktion von k. Die gestrichelten Kurven gelten für den idealen Fall des freien Elektrons, und der schattierte Teil zeigt das von Elektronen besetzte Gebiet. Man ersieht aus den Kurven, daß es eine minimale Resonanzfrequenz (ν_m) gibt (an der Fermiabfallstelle), und es folgt aus den Diskontinuitäten der Kurven, daß es in einem gewissen Frequenzgebiet keine Resonanz gibt. Das Absorptionsspektrum der Elektronen besteht also aus kontinuierlichen Banden, die eventuell durch schmale Bereiche der Absorption Null unterbrochen werden.

---

[1]) Der Zustand $\mathfrak{k} + \mathfrak{n}G$ bedeutet in dieser Arbeit immer den Zustand $(k_x + n_x G,\ k_y + n_y G,\ k_z + n_z G)$.

Es soll noch die Größenordnung der hier in Betracht kommenden Energien diskutiert werden. [Alle folgenden Rechnungen sind bei Silber[1]) unter der Annahme freier Elektronen ausgeführt.] Die Energie ist

$$\text{für } k = \pm\frac{G}{2}: \quad E = \frac{h^2}{8ma^2} = 0{,}95 \cdot 10^{-11}\,\text{erg} = 6{,}0\,\text{Volt};$$

$$\text{für } k = \pm G: \quad E = \frac{h^2}{2ma^2} = 3{,}8 \cdot 10^{-11}\,\text{erg} = 24\,\text{Volt}.$$

Die Fermiabfallstelle wird durch

$$k_0 = \pm\left(\frac{3z}{8\pi}\right)^{1/3} G$$

gegeben, wobei z die Zahl der Elektronen pro Elementarzelle ist. Falls $z = 1$ gesetzt wird, ist die zugehörige Energie

$$E_0 = \frac{h^2}{8ma^2}\left(\frac{3z}{\pi}\right)^{2/3} = 0{,}92 \cdot 10^{-11}\,\text{erg} = 5{,}8\,\text{Volt}.$$

Der niedrigste angeregte Zustand wird von $\pm(k_0 - G)$ gegeben, und die zugehörige Energie ist

$$E = 0{,}99 \cdot 10^{-11}\,\text{erg} = 6{,}2\,\text{Volt}.$$

Die kleinste Anregungsenergie wäre demnach für freie Elektronen etwa $0{,}07 \cdot 10^{-11}$ erg; das entspricht einer Frequenz von ungefähr $10^{14}\,\text{sec}^{-1}$ oder einer Wellenlänge von $3\,\mu$. Wenn die Elektronen nicht frei sind, muß diese Frequenz größer sein.

Die Breite der Lücken der Absorptionsfrequenzen (Fig. 1 b) bei schwach gebundenen Elektronen kann man schwer abschätzen, aber da $E(G/2) = 6{,}0$ Volt ist, kann die Lücke hier ungefähr 1 bis 3 Volt sein.

§ 3. Der vom oszillierenden Feld erzeugte Strom. Im vorigen Paragraphen haben wir die Entwicklungskoeffizienten der gestörten Eigenfunktion berechnet. Unter Benutzung dieser Koeffizienten kann man die gestörte Funktion in der Form

$$\Phi = \sum_{\mathfrak{k}'} c_{\mathfrak{k}'}\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{\mathfrak{k}'}}\, \psi_{\mathfrak{k}'} \tag{14}$$

schreiben. Wie wir gesehen haben, nehmen die $c_{\mathfrak{k}'}$, falls das Elektron am Anfang in dem Zustand $\mathfrak{k}$ ist, nur für $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k} + nG$ einigermaßen große Werte an.

---

[1]) Dabei ist a mit der Annahme, daß Silber ein einfaches kubisches Gitter hat, zu $2{,}52 \cdot 10^{-8}$ berechnet. In Wirklichkeit ist Silber flächenzentriert und hat einen anderen Wert von a, nämlich $a = 4{,}06 \cdot 10^{-8}$. Wenn man diesen Wert annimmt, muß man gleichzeitig für die Anzahl (z) der Elektronen pro Elementarzelle 4 setzen, während in unserer Berechnung $z = 1$ gesetzt ist.

Wir wollen jetzt den Strom berechnen, der durch das Wechselfeld im Metall hervorgerufen wird. Die wellenmechanische Definition des Stromes ist

$$S_x = \frac{\varepsilon h}{4\pi i m} \int_{(K^3)} \left(\Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial x} - \Phi \frac{\partial \Phi^*}{\partial x} \right) dv. \tag{15}$$

Indem wir die Entwicklung (14) in (15) einsetzen, bekommen wir

$$\int_{(K^3)} \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial x} dv = \sum_{\mathfrak{k}'} \sum_{\mathfrak{k}''} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}''} - E_{\mathfrak{k}'})t} c^*_{\mathfrak{k}'} c_{\mathfrak{k}''} \int_{(K^3)} \psi^*_{\mathfrak{k}'} \frac{\partial \psi_{\mathfrak{k}''}}{\partial x} dv. \tag{16}$$

Wenn die Elektronen ganz frei sind, muß $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k}''$ sein; denn sonst verschwindet

$$\int \psi^*_{\mathfrak{k}'} \frac{\partial \psi_{\mathfrak{k}''}}{\partial x} dv$$

immer. Wenn aber die Elektronen nicht ganz frei sind, kann dieses Integral außer für $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k}''$ auch für $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k}'' \pm nG$ einen endlichen Wert annehmen (vgl. Kronig I, S. 416). Es ist also zweckmäßig, die beiden Fälle gesondert zu behandeln.

a) Der Fall $\mathfrak{k} \approx \mathfrak{k}'$ (Beschleunigung). In diesem Falle kommt nur das Beschleunigungsglied (12) in Betracht. Wir setzen (12) in (16) ein und bekommen

$$\int_{(K^3)} \Phi^* \frac{\partial \Phi}{\partial x} dv = \frac{2\pi i k_x}{K} + \frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon F I \sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu}.$$

Die quadratischen Glieder in F wurden vernachlässigt. I ist eine Konstante, die für freie Elektronen 1 ist; je größer die Bindung ist, desto kleiner wird I. Hieraus folgt die Formel für den Strom pro Volumeneinheit

$$S_x^{0(\mathfrak{k})} = \frac{1}{K^3} \frac{\varepsilon}{m} \frac{h k_x}{K} + \frac{\varepsilon^2 F I}{m K^3} \frac{\sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu}.$$

Das erste Glied ist der Strom, den die ungestörte Bewegung liefert. Dieses Glied verschwindet, wenn man über sämtliche Elektronen summiert. Das zweite Glied ist der durch das Feld induzierte Strom. Der ganze Strom im Metall, der durch die Beschleunigung der Elektronen hervorgerufen wird, ist:

$$S_x^0 = \frac{\varepsilon^2 F I}{m K^3} \frac{\sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu} N. \tag{17}$$

Hierin bedeutet N die Anzahl der Elektronen im Elementarwürfel K^3. Im Grenzfall $\nu = 0$ wächst er mit der Zeit unbegrenzt an.

b) Der Fall $\mathfrak{k}' \approx \mathfrak{k}'' \pm \mathfrak{n}G$. In diesem Fall kommt nur das Anregungsglied (13) in Betracht. Wir setzen (13) in (16) ein und bekommen für den Strom, der zu dem Zustand $\mathfrak{k}$ gehört,

$$S_x^{(b)} = \sum_{\mathfrak{k}}{}' \frac{\varepsilon^2 F}{\pi m^2 h \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} K^3} |p_x(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')|^2 \cdot \left\{ \frac{\nu \sin 2\pi \nu t}{\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}^2 - \nu^2} - \frac{\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} \sin 2\pi \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} t}{\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}^2 - \nu^2} \right\}, \tag{18}$$

wobei die Summe hier nur über die Glieder $\mathfrak{k} \neq \mathfrak{k}'$ zu erstrecken ist. Es bedeutet

$$\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \frac{1}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'}) \quad \text{und} \quad \mathfrak{k}' = \mathfrak{k} \pm \mathfrak{n}G. \tag{19}$$

Das erste Glied in der Klammer (18) repräsentiert je ein Glied der Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel. Das zweite Glied kann man aus einem unten zu erwähnenden Grunde vernachlässigen.

Der Ausdruck für den Gesamtstrom pro Volumeneinheit, der durch das Feld im Metall erzeugt wird, ist die Summe von (17) und (18):

$$S_x = \frac{\varepsilon^2 F\, I}{m K^3} \frac{\sin 2\pi \nu t}{2\pi \nu} N + \sum_{\mathfrak{k}} \sum_{\mathfrak{k}'}{}' \frac{\varepsilon^2 F}{\pi m^2 h \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} K^3} |p_x(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')|^2 \frac{\nu \sin 2\pi \nu t}{\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}^2 - \nu^2}. \tag{20}$$

Die Summation über $\mathfrak{k}$ soll über alle möglichen Elektronenzustände (innerhalb der Fermiverteilung) erstreckt werden. Der Hauptanteil des Stroms rührt vom ersten bzw. zweiten Glied her, je nachdem ν sehr klein gegen $\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$, oder von der Größenordnung von $\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ ($> 10^{14}$) ist.

Wir müssen noch das zweite Glied in der Klammer rechts von (18) besprechen. Dieses Glied erscheint nicht in der Dispersionsformel, die sich auf einen stationären Zustand bezieht. Es folgt aber aus der Anfangsbedingung, daß die Eigenfunktion für $t = 0$ mit der ungestörten Eigenfunktion übereinstimmen soll. Wie neuerdings Halpern[1]) zeigte, kommt dieses Glied in der klassischen Theorie auch vor, wenn man eine ähnliche Anfangsbedingung annimmt. Es zeigt sich, daß der Strom mit der Eigenfrequenz $\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ oszilliert. Physikalisch kann dieses Glied auf folgende Weise erklärt werden: Wenn man die Störung des Feldes ganz plötzlich auf das Elektron einwirken läßt, wird das Elektron durch die plötzlich auftretende Störung mit einer gewissen kleinen Wahrscheinlichkeit in einen angeregten Zustand aufgehoben, und infolgedessen tritt auch ein Strom mit der Frequenz $\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ auf. Aber man kann erwarten, daß dieser Strom sehr rasch abklingt. Tatsächlich nimmt dieses Glied, wie es im folgenden Paragraphen gezeigt wird, zeitlich rasch zu Null ab, wenn man die Lebensdauer des oberen Zustandes berücksichtigt.

---

[1]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 523, 1931.

§ 4. Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen als Dämpfungsglied. Bis jetzt haben wir den durch das Wechselfeld induzierten Strom betrachtet, ohne die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen zu berücksichtigen. Deswegen wächst der Strom für verschwindende Frequenz unbegrenzt an; die endliche Leitfähigkeit kann man erst erhalten, wenn die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen betrachtet wird. Wir wollen in diesem Paragraphen diesen Effekt behandeln.

Die Energiezustände im Kristall werden durch die Elektronenquantenzahlen und die Gitterschwingungsquantenzahlen vollkommen definiert, und wenn es keine äußere Störung gibt, haben die beiden Quantenzahlen bestimmte Verteilungen. Wenn aber das äußere oszillierende Feld den Kristall beeinflußt, werden die Elektronen entweder beschleunigt oder angeregt, je nachdem die Frequenz klein oder groß ist, und die Energieverteilung der Elektronen wird folglich gestört[1]). Wenn man die Wechselwirkung zwischen Elektronenbewegung und Gitterschwingung vernachlässigen würde, so blieben die Elektronen sehr lange in der gestörten Verteilung. Ist die Wechselwirkung dagegen groß, so geben die Elektronen in den angeregten Zuständen ihre Energie an die Gitterschwingungen bald ab. Die Schwingungsenergie des Kristallgitters wächst bei diesem Vorgang, und sie wird im Laufe der Zeit über alle Frequenzen gleichmäßig verteilt; es erfolgt schließlich ein Anstieg der Temperatur.

Man kann folglich den Einfluß der Gitterschwingungen am besten mit der Verkürzung der Lebensdauer des gestörten Elektronenzustandes ausdrücken. Dieser Effekt läßt sich in der Quantenmechanik dadurch darstellen, daß man den Eigenwert des Gesamtelektronenzustandes als komplex ansieht, wie es in der Theorie des radioaktiven Kerns getan wird[2]). Wir werden später nachweisen, daß das zeitliche Abklingen des Zustandes in erster Näherung exponentiell erfolgt. Wir nehmen also:

$$E_{\mathfrak{k}} = E_{\mathfrak{k}}(0) - ih\Gamma_{\mathfrak{k}}. \tag{21}$$

wobei $E_{\mathfrak{k}}(0)$ die Energie der Elektronen im Gitter bedeutet.

Die angeregten Zustände, die in Betracht kommen, sind zweierlei Art: Erstens kann ein Elektron mit der Quantenzahl $\mathfrak{k}$ in dem angeregten Zustand $\mathfrak{k} \pm \mathfrak{n}G$ sein, während die übrigen Elektronen in ihrem gewöhnlichen Zustand bleiben. Den zugehörigen Dämpfungsfaktor nennen wir $\Gamma_{\mathfrak{k}+\mathfrak{n}G}$.

[1]) Bei kleiner Frequenz des einfallenden Lichtes können auch die Gitterschwingungen direkt durch den elektrischen Vektor des Lichtes angeregt werden. Dies wird aber hier außer acht gelassen.

[2]) Z. B. G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität, S. 53. Leipzig, S. Hirzel, 1932.

Zweitens treten bei den Beschleunigungstermen angeregte Zustände auf, bei denen sämtliche Elektronen etwas höhere Translationsenergie in der Feldrichtung haben. Den zugehörigen Dämpfungsfaktor nennen wir Γ_0.

Mit dem Ansatz (21) erhält man dann für den Beschleunigungsstrom

$$S_x^0 = \frac{\varepsilon^2 F l}{2\pi m K^3} N \frac{\nu \sin 2\pi\nu t + \Gamma_0 \cos 2\pi\nu t - \Gamma_0 e^{-2\pi\Gamma_0 t}}{\nu^2 + \Gamma_0^2}. \tag{22}$$

Das letzte Glied im Zähler erscheint auch wegen der im vorigen Paragraphen erwähnten Anfangsbedingung, und es klingt sehr rasch ab. Ohne dieses Glied stimmt die Formel (22) genau mit der von Kronig überein.

Der Strom für große ν (Anregungsstrom) wird nach (18) und (21) durch

$$S_x^{(t)} = \sum_{t'}{}' \frac{\varepsilon^2 F}{\pi m^2 h \nu_{tt'} K^3} |p_x(tt')|^2 \left[\frac{\nu \sin 2\pi\nu t + \Gamma_{t'} \cos 2\pi\nu t}{\nu_{tt'}^2 - \nu^2 + 2i\nu\Gamma_{t'}} \right.$$
$$\left. - \frac{\nu_{tt'} e^{-2\pi\Gamma_{t'} t} \sin 2\pi\nu_{tt'} t + \Gamma_{t'} e^{-2\pi\Gamma_{t'} t} \cos 2\pi\nu_{tt'} t}{\nu_{tt'}^2 - \nu^2 + 2i\nu\Gamma_{t'}} \right] \tag{23}$$

gegeben. Man ersieht hier, daß die im vorigen Paragraphen erwähnten Zusatzglieder sehr schnell abklingen.

Der Gesamtstrom pro Volumeneinheit im stationären Betrieb wird durch

$$S_x = \frac{\varepsilon^2 F l}{2\pi m K^3} N \frac{\nu \sin 2\pi\nu t + \Gamma_0 \cos 2\pi\nu t}{\nu^2 + \Gamma_0^2}$$
$$+ \sum_t \sum_{t'}{}' \frac{\varepsilon^2 F}{\pi m^2 h \nu_{tt'} K^3} |p_x(tt')|^2 \frac{\nu \sin 2\pi\nu t + \Gamma_{t'} \cos 2\pi\nu t}{\nu_{tt'}^2 - \nu^2 + 2i\nu\Gamma_{t'}} \tag{24}$$

dargestellt.

§ 5. Berechnung des Dämpfungsgliedes für hohe Frequenzen. Wir wollen jetzt das Dämpfungsglied für die höheren Zustände berechnen. Wir nennen einen von der Fermistatistik erlaubten Kristallzustand A und nehmen an, daß der Zustand A nur durch das Wechselfeld in den anderen Zustand B übergeht. Die zu B gehörende Elektronenquantenzahl ist von der zu A gehörenden um Vielfache von G verschieden. Die Schwingungsquantenzahlen des Gitters werden bei dem Übergang $A \to B$ nicht geändert. Wir nehmen jetzt an, daß der Zustand B von den Wechselwirkungen mit den

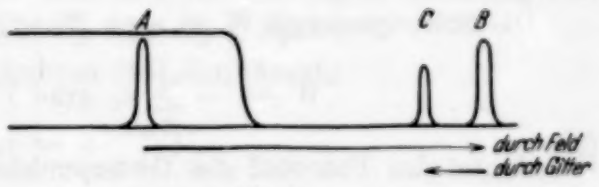


Fig. 2.

Gitterschwingungen beeinflußt wird. Der Zustand B wird dann in einen anderen Zustand C übergehen (Fig. 2). Dabei wird sowohl die Elektronen- wie die Gitterschwingungsquantenzahl geändert. Wir nennen die zu B gehörende Elektronenquantenzahl $\mathfrak{k}(k_x, k_y, k_z)$ und die zu C gehörende $\mathfrak{k}'(k'_x, k'_y, k'_z)$ und die Wellenzahl des Gitters im allgemeinen $\mathfrak{f}(f_x, f_y, f_z)$, deren absoluten Betrag f. Sei die Quantenzahl von $\mathfrak{f}$ im B-Zustand $q_\mathfrak{f}$, dann ist sie im C-Zustand $q_\mathfrak{f} \pm 1$. Zwischen $\mathfrak{f}$, $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{k}'$ gibt es die bekannte Interferenzbedingung

$$k_x - k'_x = f_x, \quad k_y - k'_y = f_y, \quad k_z - k'_z = f_z,$$

oder

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' = \mathfrak{f}.$$

Wir denken uns, daß die durch die Gitterschwingungen gestörte Eigenfunktion nach der ungestörten Eigenfunktion entwickelt wird, und nennen die Koeffizienten $c_{\mathfrak{k}'\mathfrak{f}}$; dann gilt im allgemeinen

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} c_{\mathfrak{k}'\mathfrak{f}} = \sum_{\mathfrak{k}''} W_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}'',\mathfrak{f}}\, c_{\mathfrak{k}''\mathfrak{f}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}''} - E_{\mathfrak{k}'})t}. \tag{25}$$

$W_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k}'',\mathfrak{f}}$ ist hierin das Matrixelement der Störungsenergie.

Unsere Annahme bedeutet, daß am Anfang nur ein Elektron sich in B befindet, während in anderen Zuständen keine Elektronen sind. Mit dieser Annahme bekommt man aus (25) die folgenden zwei Gleichungen:

für B:
$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}} = \sum_{\mathfrak{k}'} W_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}',\mathfrak{f}}\, c_{\mathfrak{k}'\mathfrak{f}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}'} - E_{\mathfrak{k}})t}, \tag{26}$$

sonst:
$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} c_{\mathfrak{k}'\mathfrak{f}} = W_{\mathfrak{k}'\mathfrak{k},\mathfrak{f}}\, c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{\mathfrak{k}} - E_{\mathfrak{k}'})t}. \tag{27}$$

$c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}}$ entspricht dem speziellen Zustand B, und $c_{\mathfrak{k}'\mathfrak{f}}$ entspricht den übrigen allgemeinen Zuständen C. Diese beiden Gleichungen sind denen ähnlich, die Weisskopf und Wigner[1]) für die Behandlung der Linienbreite gebraucht haben, und man kann sie in ähnlicher Weise behandeln.

Die Störungsenergie W ist nach Nordheim (l. c.)

$$W = -\sum_{\mathfrak{n}} \mathfrak{u}_\mathfrak{n} \operatorname{grad} V(\mathfrak{r} - a\mathfrak{n}).$$

V bedeutet das Potential des Gitterpunktes (Ionenpotential), $\mathfrak{u}$ die Verschiebung des Gitterpunktes von seiner Gleichgewichtslage im Gitter und $\mathfrak{n}$

[1]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

summiert die einzelnen Gitterpunkte. u genügt der Schwingungsgleichung, und es gilt:

$$\left.\begin{aligned} u &= a e^{2\pi i\left(\frac{(f\,r)}{K}+\nu_f t\right)}, \\ |a|^2 &= \frac{h}{8\pi^2 M \nu_f}\begin{cases} q_f+1 & \text{für die Übergänge } q_f \to q_f+1, \\ q_f & \text{für die Übergänge } q_f \to q_f-1, \end{cases} \\ \nu_f &= \frac{v}{K}|f|, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

und im thermischen Gleichgewicht ist:

$$q_f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_f}{xT}}-1}. \tag{29}$$

Hierin bedeutet M die Masse des Elementarwürfels K^3, v die Schallgeschwindigkeit und ν_f die Schwingungszahl. Wegen den drei Gleichungen (28) kann man die Störungsmatrix in der Form

$$\begin{aligned} W_{f'f,f}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_f - E_{f'})t} &= e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_f - E_{f'} \pm h\nu_f)t} w_{f'f,f} \\ &= e^{\mp(|\nu_{ff'}|-\nu_f)t} w_{f'f,f} \end{aligned} \tag{30}$$

schreiben. Hierin bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{ff'} &= \frac{E_f - E_{f'}}{h}, \\ |w_{f'f,f}|^2 &= \frac{h\nu_f}{2Mv}|H_{f'f}G^2|^2\begin{cases} q_f+1 & \text{für } q_f \to q_f+1, \\ q_f & \text{für } q_f \to q_f-1 \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

und

$$\left.\begin{aligned} H_{f'f} &= V_{f'f} + \frac{Ch^2}{4\pi^2 m}\cdot\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'), \\ \text{wo} \quad V_{f'f} &= \int\limits_{(K^3)} V\psi_{f'}^*\psi_f\, dv, \quad C = \int\limits_{(a^3)}\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right|^2 dv. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Von den beiden Vorzeichen der rechten Seite der obigen Gleichung (30) gilt $-$ oder $+$, je nachdem $E_f > E_{f'}$ oder $E_f < E_{f'}$.

Wir machen in den Gleichungen (27) den Ansatz

$$c_{ff} = e^{-2\pi\Gamma_f t}, \tag{33}$$

d. h. wir nehmen an, daß die angeregten Elektronenzustände exponentiell abklingen und daß die Abklingungszeit nicht wesentlich vom Zustand (q_f) des Gitters abhängt. Diese Annahme stimmt genau mit der im vorigen

Paragraphen gemachten überein [vgl. Gl. (21)]. Mit diesem Ansatz kann man (27) sofort integrieren, und man erhält

$$c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}} = -\frac{w_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}_0,\mathfrak{f}}}{h}\,\frac{e^{\mp 2\pi i(|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})t-2\pi\Gamma_{\mathfrak{k}}t}-1}{\mp(|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})+i\Gamma_{\mathfrak{k}}}. \tag{34}$$

Wir müssen noch beweisen, daß dieses $c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}}$ der Gleichung (26) genügt. Wir setzen $c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}}$ von (34) in (26) ein und erhalten

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}} &= \sum_{\mathfrak{k}'}\frac{|w_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}',\mathfrak{f}}|^2}{h}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{k}}t}-e^{\pm(|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})t}}{\pm(\nu_{\mathfrak{f}}-|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|)+i\Gamma_{\mathfrak{k}}}\\ &= \iiint\frac{|w_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}',\mathfrak{f}}|^2}{h}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{k}}t}-e^{\pm 2\pi i(|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})t}}{\pm(\nu_{\mathfrak{f}}-|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|)+i\Gamma_{\mathfrak{k}}}\,dk_x'\,dk_y'\,dk_z'.\end{aligned} \tag{35}$$

Das Integral ist nur über das von den Elektronen unbesetzte Gebiet zu erstrecken (wir erwähnen die Grenzen weiter unten); denn wenn der Endzustand besetzt ist, findet wegen der Fermistatistik kein Übergang statt.

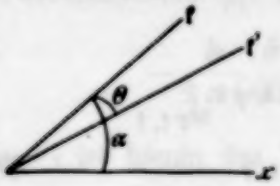


Fig. 3.

Wir setzen in (35) den Wert von $|w_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}',\mathfrak{f}}|^2$ aus (28), (29) und (31) ein. Ferner benützen wir in (34) Polarkoordinaten (s. Fig. 3). Es gilt

$$dk_x'\,dk_y'\,dk_z' = k'^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\alpha\,dk'$$

und nach Integration über α bekommt man

$$\begin{aligned}&\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}c_{\mathfrak{k}\mathfrak{f}}\\ &= \frac{\pi}{Mv^3}\int\int\frac{k'^2\nu_{\mathfrak{f}}|H_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}G^3|^2}{\left|e^{\frac{E'-E}{\varkappa T}}-1\right|}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{k}}t}-e^{\pm 2\pi i(|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})t}}{\pm(\nu_{\mathfrak{f}}-|\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}|)+i\Gamma_{\mathfrak{k}}}\sin\Theta\,d\Theta\,dk'.\end{aligned} \tag{36}$$

Hierin haben wir die Beziehung

$$q_{\mathfrak{f}} \approx q_{\mathfrak{f}}+1 = \frac{1}{\left|e^{\frac{E'-E}{\varkappa T}}-1\right|}$$

gebraucht, E und E' bedeuten $E_{\mathfrak{k}}$ bzw. $E_{\mathfrak{k}'}$ [vgl. Nordheim (l. c.), Gleichung (5, 05)]. Wir können noch (36) mit Hilfe der Interferenzbedingung (24) vereinfachen. Da $\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'=\mathfrak{f}$ ist, gilt offenbar

$$k'^2+k^2-2kk'\cos\Theta = f^2$$

oder

$$\sin\Theta\,d\Theta = \frac{f\,df}{kk'}.$$

Man kann also $\sin\Theta\, d\Theta$ in (36) durch f, und f wegen der Gleichung (28) durch $\nu_{\mathfrak{f}}$ ausdrücken. Wir können schließlich das Integral über Θ in (36) in eines über $\nu_{\mathfrak{f}}$ umschreiben:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}c_{\mathfrak{t}\mathfrak{f}} = \frac{\pi K^2}{M v^4 k}\int\int \frac{k'\nu_{\mathfrak{f}}^2 |H_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}G^3|^2}{\left|e^{\frac{E'-E}{\varkappa T}}-1\right|}\,\frac{e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{t}}t}-e^{\pm 2\pi i(|\nu_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}|-\nu_{\mathfrak{f}})t}}{\pm(\nu_{\mathfrak{f}}-|\nu_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}|)+i\Gamma_{\mathfrak{t}}}\,d\nu_{\mathfrak{f}}dk'. \quad (37)$$

Dieses Integral über $\nu_{\mathfrak{f}}$ ist ähnlich dem, das von Weisskopf und Wigner behandelt wurde [vgl. ihre Gleichung (18), l. c.]. Man kann (37) mit ihrer Methode integrieren und erhält

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}c_{\mathfrak{t}\mathfrak{f}} = \frac{i\pi^2 K^2}{M v^4 k}e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{t}}t}\int \frac{|\nu_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}|^2 k' |H_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}G^3|^2}{\left|e^{\frac{E'-E}{\varkappa T}}-1\right|}\,dk'. \quad (38)$$

Ferner gilt nach (33)

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}c_{\mathfrak{t}\mathfrak{f}} = h i\Gamma_{\mathfrak{t}}e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{t}}t}. \quad (39)$$

Man kann hier sehen, daß die Annahme

$$c_{\mathfrak{t}\mathfrak{f}} = e^{-2\pi\Gamma_{\mathfrak{t}}t}$$

die zwei Gleichungen (26) und (27) befriedigt, wobei der Wert $\Gamma_{\mathfrak{t}}$ aus (38) und (39) bestimmt werden soll.

Wir führen noch eine andere Variable ein:

$$x = E_{\mathfrak{t}} - E_{\mathfrak{t}'} = \omega(k^2 - k'^2) = h\nu_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}$$

und erhalten aus (38) und (39)

$$\Gamma_{\mathfrak{t}} = -\frac{\pi^2 K^2}{2 M v^4 k h^3 \omega}\int_{x_{\max}}^{x_{\min}} \frac{x^2 |H_{\mathfrak{t}\mathfrak{t}'}G^3|^2}{\left|e^{-\frac{x}{\varkappa T}}-1\right|}\,dx. \quad (40)$$

Wenn der Zustand $\mathfrak{k}$ sehr weit außerhalb des durch die Elektronen besetzten Gebietes liegt, kann man nach bekannter Weise zwischen $\pm\varkappa\Theta$ integrieren, wo Θ die Debyetemperatur bedeutet. Wenn aber der Zustand mit der Energie $E_{\mathfrak{t}} - \varkappa\Theta$ schon durch andere Elektronen besetzt ist, so muß man nur über das unbesetzte Gebiet integrieren. Der niedrigste angeregte Zustand ist bei Annahme von nahezu freien Elektronen durch

$$k = \pm\left(G - \sqrt[3]{\frac{3z}{8\pi}}G\right)$$

gegeben. Der Abstand von diesem Zustand bis zur Fermiabfallstelle ist:

für Na: $3{,}2 \cdot 10^{-13}$ $(a = 3{,}40 \cdot 10^{-8})$,
für Ag: $6{,}0 \cdot 10^{-13}$ $(a = 2{,}52 \cdot 10^{-8})$,
für Au: $5{,}8 \cdot 10^{-13}$ $(a = 2{,}55 \cdot 10^{-8})$.

Der Wert $\varkappa\Theta$ ist aber

für Na: $2{,}2 \cdot 10^{-14}$ $(\Theta = 160^0)$,
für Ag: $3{,}0 \cdot 10^{-14}$ $(\Theta = 215^0)$,
für Au: $2{,}0 \cdot 10^{-14}$ $(\Theta = 190^0)$.

Man sieht also, daß $\varkappa\Theta$ immer kleiner als die kleinstmögliche Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem normalen Zustande ist. Man kann folglich in (40) ohne weiteres zwischen $\pm \varkappa\Theta$ integrieren.

Es soll noch $H_{tt'}$ in (40) diskutiert werden. Der Ausdruck von $H_{tt'}$ wird durch (32) gegeben. Bei dem Fall nahezu freier Elektronen ist C sehr klein, und folglich kann man $H_{tt'} = V_{tt'}$ setzen.

Für das Ionenpotential V machen wir mit Nordheim (l. c.) den Ansatz

$$V = \frac{z\varepsilon^2}{r} e^{-\frac{r}{b}},$$

was einem abgeschirmten Coulombfeld entspricht. z ist die Anzahl der Leitungselektronen pro Atom. Es folgt aus (32)

$$V_{tt'} = \frac{2\pi z \varepsilon^2}{r} \frac{1}{\frac{1}{b^2} + \left(\frac{2\pi(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}')}{K}\right)^2},$$

also unter Benutzung der Beziehung zwischen $\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'$ und x bekommt man

$$H_{tt'} = \frac{2\pi z \varepsilon^2}{K^3} \frac{1}{\frac{1}{b^2} + \left(\frac{2\pi x}{h v}\right)^2}.$$

Daraus folgt

$$|H_{tt'} G^3|^2 = \frac{z^2 \varepsilon^4 h^4 v^4}{4\pi^2 a^6} \frac{1}{(\gamma^2 + x^2)^2}, \tag{41}$$

wo

$$\gamma = \frac{h v}{2\pi b}.$$

Da die Debyesche Beziehung

$$\varkappa\Theta = h v \left(\frac{3n}{4\pi}\right)^{1/3} \tag{42}$$

gilt $(n = 1/a^3)$, erhält man für γ

$$\gamma = 0{,}257 \frac{a}{b} \varkappa\Theta. \tag{43}$$

Da uns nur der Fall hoher Temperatur interessiert, können wir den Nenner von (40) nach Potenzen von $x/\varkappa T$ entwickeln, und mit Hilfe von (41) bekommen wir

$$\Gamma_t = \frac{z^2 \varepsilon^4 m}{4 d p a^6} \varkappa T \frac{\varkappa^2 \Theta^2}{\gamma^2 (\gamma^2 + \varkappa^2 \Theta^2)}. \tag{44}$$

Hierin bedeutet d die Dichte des Kristalls $\left(d = \frac{M}{K^3}\right)$, p den Impuls des Elektrons $\left(p = \frac{h k}{K}\right)$.

Nordheim hat bei seiner Berechnung der Leitfähigkeit (l. c.) für Natrium mit $\frac{b}{a} = \frac{1}{2}$ einen mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Wert bekommen, während für Gold ein etwa 50mal zu großes Resultat herauskommt. Das rührt wahrscheinlich daher, daß die Elektronen im Natrium als frei behandelt werden dürfen, während das beim Gold nicht der Fall ist. Bei unserem Falle erwartet man aus demselben Grunde, daß die Resultate bei Natrium am richtigsten sein sollten.

Mit den auf S. 552 gegebenen Konstanten bekommt man für den niedrigsten angeregten Zustand

$$\text{Na:}\quad \Gamma = 1{,}6 \cdot 10^{13}\,\text{sec}^{-1},$$
$$\text{Ag:}\quad \Gamma = 0{,}4 \cdot 10^{12}\,\text{sec}^{-1},$$
$$\text{Au:}\quad \Gamma = 0{,}4 \cdot 10^{12}\,\text{sec}^{-1}.$$

Wir können die Formel (44) mit Hilfe der Leitfähigkeit ausdrücken. Die Formel (44) kann man unter Benutzung von (42) in folgender Weise umschreiben:

$$\Gamma_t = \frac{z^2 \varepsilon^4 m}{4 d p a^6} \frac{\varkappa T}{\varkappa^2 \Theta^2} P(t), \tag{44'}$$

wo

$$P(t) = \frac{t^2}{1+t}, \quad t = \frac{\varkappa^2 \Theta^2}{\gamma^2} = 15{,}2 \left(\frac{b}{a}\right)^2.$$

(Eine Verwechslung von t mit der Zeit t ist wohl nicht zu befürchten.) Vergleicht man (44') mit der Formel für die Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{3 h^3 v^2 d}{8 \pi^2 \varepsilon^2 m^2 \varkappa T Q(t)} = \frac{3^{1/3} h d a^3 \varkappa^2 \Theta^2}{2^{5/3} \pi^{4/3} \varepsilon^2 m^2 \varkappa T Q(t)}, \tag{45}$$

wo

$$Q(t) = \int_0^{x\Theta} \frac{x^3 dx}{(\gamma^2 + x^2)^2} = \frac{1}{2}\left[\log(t+1) - \frac{t}{t+1}\right]$$

[Nordheim, l. c. (7, 10)], so erhält man

$$\Gamma_t \sigma = \frac{z \varepsilon^2}{2 \pi m a^3} \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{p_0^3}{p \frac{h^2}{a^2}} \frac{P(t)}{Q(t)}. \tag{46}$$

Für den kleinsten angeregten Zustand ist $p \approx p_0$ und $p_0 \approx \frac{h}{2a}$. Wenn wir in (45) den experimentell gemessenen Wert für σ und den scheinbar vergrößerten m-Wert einsetzen (m soll so gewählt werden, daß die Leitfähigkeit richtig herauskommt), so bekommen wir etwa

$$\Gamma \approx 1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{13}\,\text{sec}^{-1}$$

für Na, Ag und Au. Diese Größe entspricht ungefähr der Energie von $^1/_{10}$ Volt. Wie wir in § 3 gesehen haben, ist die kleinste Resonanzfrequenz der Metallelektronen ungefähr $10^{14} \sim 10^{15}\,\text{sec}^{-1}$; daher kann man das Dämpfungsglied nicht ohne weiteres vernachlässigen. Vielmehr kann die große Dämpfung eventuell bewirken, daß die Lücken im kontinuierlichen Absorptionsspektrum der Elektronen (vgl. Fig. 1 b) ausgeschmiert werden. Dies wird dann der Fall sein, wenn die Lücken nicht wesentlich breiter sind als Γ.

§ 6. Berechnung des Dämpfungsgliedes für niedrige Frequenz (Beschleunigung). Die Berechung des Dämpfungsgliedes für kleine Frequenzen muß man anders durchführen als bei hohen Frequenzen. Denn bei hohen Frequenzen ist die Hauptsache die Anregung eines Elektrons nach einem oberen Zustand, der von den Zuständen der Normalverteilung weit entfernt liegt. Infolgedessen braucht man bei der Behandlung der Übergänge das Pauliverbot nicht zu berücksichtigen und kann von der Dämpfung des einen Elektronenniveaus sprechen. Aber bei niedrigen Frequenzen werden sämtliche Elektronen durch das Feld beschleunigt, wobei die Abweichung der gestörten Verteilung von der normalen klein ist. In diesem Fall muß man natürlich das Pauliverbot streng berücksichtigen, und außerdem muß man bei der Behandlung der Abklingung den Einfluß der von anderen Zuständen hereinfließenden Elektronen berücksichtigen. der bei den hohen Frequenzen gar nicht in Frage kommt. Man kann nicht mehr von der Abklingung eines Elektronenzustandes, sondern von der des Gesamtzustandes aller Elektronen im Gitter sprechen.

Wir nennen die Anzahl der Metallelektronen im Elementarwürfel N, die Zahl im Zustand $\mathfrak{k}$ $N_\mathfrak{k}$. Die Verteilungsfunktion der Elektronen nennen wir $f(\mathfrak{k})$ (auf eins normiert), dann folgt unmittelbar

$$N_\mathfrak{k} = f(\mathfrak{k})\,N. \tag{47}$$

Wegen der Wirkung des äußeren Feldes wird die Verteilung von der normalen abweichen. In der Theorie der Leitfähigkeit macht man den Ansatz

$$f(\mathfrak{k}) = f_0(E) + k_x\,\chi(E), \tag{48}$$

der zu befriedigenden Resultaten führt. Unser Fall ist von dem gewöhnlich vorkommenden verschieden, da das äußere Feld mit der Zeit periodisch wechselt. Streng genommen müsste man also andere Abweichungsformen studieren. Aber wir untersuchen jetzt nur den Fall, wo die Frequenz klein ist; deswegen machen wir doch den Ansatz (48).

Es folgt aus (47) und (48)

$$N_{\mathfrak{k}} = N f_0(E) + N k_x \chi(E). \tag{49}$$

$N k_x \chi$ ist die Abweichung der Elektronenzahl von der bei der Normalverteilung. Wir fragen jetzt, wie sich dieser von der normalen Verteilung abweichende Beitrag $N k_x \chi$ ändert, wenn das äußere Feld abgestellt wird und der Einfluß des Gitters allein maßgebend wird.

Die zeitliche Änderung der Anzahl im Zustand $\mathfrak{k}$ ist einfach durch den Differentialkoeffizienten von $N k_x \chi$ gegeben, da $N f_0$ konstant ist, nämlich:

$$\frac{dN_{\mathfrak{k}}}{dt} = \frac{d(N k_x \chi)}{dt}. \tag{50}$$

Die Anzahl der Elektronen im Zustand $\mathfrak{k}$ ändert sich in zwei Weisen: 1. durch die Elektronen, die wegen der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen diesen Zustand verlassen; 2. durch die Elektronen, die wegen der Wechselwirkungen in diesen Zustand hereinkommen. Die Änderung der Elektronenzahl in der Zeiteinheit durch den ersten Prozeß wird durch

$$-\sum_{\mathfrak{k}'} N f(E)\, \mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')\, \{1 - f(E')\}$$

gegeben. $\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}')$ bedeutet die Übergangswahrscheinlichkeit von $\mathfrak{k}$ nach $\mathfrak{k}'$, und der Faktor $1 - f(E')$ tritt wegen des Pauliverbots auf. Die Änderung der Elektronenzahl durch den zweiten Prozeß ist

$$\sum_{\mathfrak{k}'} N f(E')\, \mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})\, \{1 - f(E)\}$$

und schließlich ist die zeitliche Änderung der Elektronenzahl im Zustand $\mathfrak{k}$

$$\frac{dN_{\mathfrak{k}}}{dt} = -N \iiint [\mathfrak{W}(\mathfrak{k}\mathfrak{k}') f(E) \{1 - f(E')\} - \mathfrak{W}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}) f(E') \{1 - f(E)\}]\, dk_x' dk_y' dk_z'. \tag{51}$$

Die rechte Seite der Gleichung (51) ist von Nordheim (l. c.) studiert worden. Nordheim kommt zu dem Resultat, daß die rechte Seite von (51) näherungsweise in den beiden Grenztällen $T \gg \Theta$ und $T \ll \Theta$ ersetzt werden kann durch

$$-N k_x \chi \frac{2\pi^3 K^4}{h^5 v^6 M k E \varkappa T} \int_0^{\varkappa\Theta} \frac{|H_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} G^3|^2 x^5}{\left(e^{\frac{x}{\varkappa T}} - 1\right)\left(1 - e^{-\frac{x}{\varkappa T}}\right)}\, dx. \tag{52}$$

Alle Zeichen haben hierin dieselben Bedeutungen wie im vorigen Paragraphen. Wenn man Gleichung (51) und (52) mit (50) vergleicht, erkennt man, daß die N_t mit der Zeit exponentiell abklingen; die in § 4 gemachte Voraussetzung wird also auch für niedrige Frequenz hiermit bewiesen. Es folgt sofort, daß Γ_0 im vorigen Sinne durch

$$\Gamma_0 = \frac{\pi^3 K^4}{h^5 v^6 M k E} \frac{1}{\varkappa T} \int_0^{x_\infty} \frac{|H_{tt'} G^2|^2 x^5}{\left(e^{\frac{x}{T}} - 1\right)\left(1 - e^{-\frac{x}{\varkappa T}}\right)} dx \tag{53}$$

gegeben wird.

Für hohe Temperatur kann man den Nenner entwickeln, und man erhält

$$\Gamma_0 = \frac{z^2 \varepsilon^4 m}{2 v^3 d p_0^3 a^6} \varkappa T \int_0^{x_\infty} \frac{x^3 dx}{(\gamma^2 + x^2)^2}. \tag{54}$$

Wenn man diese Formel mit dem Ausdruck der Leitfähigkeit (45) vergleicht, so erhält man

$$\Gamma_0 \sigma = \frac{\varepsilon^2 z}{2 \pi m a^3}.$$

Diese Formel ist nichts anderes als die Kronigsche Formel (9)[1]), wenn man dort f_r (Stärke des Oszillators) $= 1$ setzt.

Es soll noch dieses Γ_0 für niedrige Frequenzen mit Γ_t für hohe Frequenzen verglichen werden. Von (44′) und (54) erhält man mit Hilfe der Beziehung (42)

$$\frac{\Gamma_0}{\Gamma_t} = 2\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{p \frac{h^2}{a^2}}{p_0^3} \frac{Q(t)}{P(t)}.$$

Für den kleinsten angeregten Zustand ist $p \approx p_0$ und $p_0 \approx \frac{h}{2a}$, folglich bekommt man

$$\frac{\Gamma_0}{\Gamma_t} \approx \frac{4}{\sqrt[3]{2}} \frac{Q(t)}{P(t)}.$$

$\frac{Q(t)}{P(t)}$ hängt von t, also von $\frac{b}{a}$ ab; aber es ist nicht so schnell veränderlich wie $Q(t)$ oder $P(t)$ selbst. Wenn sich $\frac{b}{a}$ von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{2}$ ändert,

[1]) R. de L. Kronig II, l. c.

so nimmt $\frac{Q(t)}{P(t)}$ von $\frac{1}{4{,}8}$ bis $\frac{1}{8{,}4}$ ab. Also Γ_0 ist etwas kleiner als Γ_t, und für $\frac{b}{a} = \frac{1}{2}$ ist $\Gamma_0 \approx \frac{1}{2}\Gamma_t$. Da die Größenordnung von Γ_t $2 \cdot 10^{13}$ ist, erhält man für Γ_0 etwa 10^{13}. Dieser Wert stimmt mit den von der Erfahrung gegebenen Werten überein (Kronig II, l. c.).

Es sei zum Schluß nochmals die Bedeutung der Symbole, die häufig gebraucht wurden, zusammengestellt:

$\mathfrak{k}(k_x, k_y, k_z)$ = die Quantenzahlen des Elektronenzustandes,
k = deren Absolutbetrag,
$\mathfrak{f}(f_x, f_y, f_z)$ = die Wellenzahl der elastischen Schwingung,
f = deren Absolutbetrag oder die Verteilungsfunktion der Energie,
ν = die Schwingungszahl des äußeren Feldes,
$\nu_\mathfrak{f}$ = die Schwingungszahl der elastischen Schwingung,
$K = aG$ = die Kantenlänge des Kristalls,
a = die Gitterkonstante in x-, y-, z-Richtung,
b = der Abschirmungsradius des Coulombfeldes,
d = die Dichte des Kristalls,
m = die Elektronenmasse,
M = die Masse des Elementarwürfels des Kristalls,
N = die Zahl der Elektronen im Elementarkubus,
$q_\mathfrak{f}$ = die Schwingungsquantenzahl der Gitterschwingung,
v = die Schallgeschwindigkeit,
z = die Zahl der Elektronen pro Elementarzelle,
Γ = der Dämpfungskoeffizient,
$\gamma = \frac{h\nu}{2\pi b}$,
ε = die Ladung des Elektrons,
Θ = Debyetemperatur,
σ = die Leitfähigkeit,
$\varkappa$ = die Boltzmannsche Konstante,
$\omega = \frac{h^3}{2mK^3}$.

Die vorliegende Arbeit ist im Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Heisenberg ausgeführt worden. Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für seine wertvollen und freundlichen Ratschläge, ohne die es unmöglich gewesen wäre, die vorliegende Arbeit durchzuführen.

Auch Herrn Dr. Teller bin ich zu herzlicher Dankbarkeit verpflichtet für wertvolle Diskussionen und immerdauernde liebenswürdige Hilfe während meines Aufenthaltes in Deutschland.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität, Februar 1932.

Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle.

Von **Max Born** in Göttingen.

(Eingegangen am 31. Mai 1932.)

Unter diesem Titel hat R. Bowling Barnes neue Messungen der langwelligen Eigenschwingungen von 15 Kristallen der Alkalihalogenide veröffentlicht. Sie sind nicht mit der Methode der Reststrahlen, sondern durch Festlegung des Maximums der Absorption durchgeführt worden, und zwar an dünnen, nach dem Verfahren von Hilsch und Pohl im Hochvakuum hergestellten Kristallschichten. Man kann die so bestimmten Frequenzen mit den wahren Eigenschwingungen des Gitters der positiven Ionen gegen das der negativen Ionen gleichsetzen, während die mit der Reststrahlmethode gewonnenen Frequenzen, d. h. die Maxima selektiver Reflexion, beträchtliche und nicht sicher bestimmbare Verschiebungen gegen die wahren Eigenfrequenzen zeigen.

Diese neuen Meßergebnisse können daher als Prüfstein der Theorie der Ionengitter dienen, und Barnes hat auch am Ende seiner Arbeit kurz über den Vergleich seiner Zahlen mit den theoretischen Formeln berichtet. Er stützt sich dabei auf eine Zusammenstellung in dem Buche von Schaefer und Matossi, das in Tabelle 50 die aus den verschiedenen Formeln berechneten Werte enthält. Barnes kommt zu dem Schluß: „Leider ergibt sich dabei, daß keine von den Formeln wirklich befriedigende Resultate zeigt." Ich kann dem nicht zustimmen. Die Formeln sind von zweierlei Art: Die meisten sind nicht viel mehr als Dimensionsformeln oder Beziehungen der Eigenfrequenzen zu anderen, nicht genau bekannten oder definierten Kristalleigenschaften. *Eine* Formel dagegen beruht auf exakter Durchrechnung der Gitterdynamik und stammt aus einer 1922 veröffentlichten Arbeit von E. Brody und mir[1]). (Einige der erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle 50, Spalte a, des Buches von Schaefer-Matossi angegeben.) Die folgende Tabelle enthält die vor 10 Jahren für sechs Salze berechneten Wellenlängen und die jetzt von Barnes gemessenen.

---

[1]) M. Born u. E. Brody, ZS. f. Phys. **11**, 327, 1922.

In Anbetracht der Unsicherheit der Daten (besonders der Kompressibilitäten) ist die Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Beobachtung sehr befriedigend. Die theoretischen Werte beruhen auf folgenden Voraussetzungen:

Außer den Coulombschen Kräften sind Kräfte mit dem Potential br^{-n} angenommen, und zwar als Abstoßung ($b > 0$) zwischen ungleichartigen Ionen, als Anziehung ($b < 0$) zwischen gleichartigen; der Betrag dieser Anziehung ist, auf gleichen Abstand reduziert, als halb so groß angesetzt wie die Anziehung ungleichartiger Ionen. Diese Annahme ergibt sich aus der Diskussion der elastischen Konstanten. Der Kraftansatz enthält also zwei unbekannte Parameter, b und n; diese werden in üblicher Weise durch die Gitterkonstante im Gleichgewicht und die Kompressibilität ausgedrückt, und zwar für jeden Kristall besonders (es wird also nicht etwa mit einem festen n gerechnet). Alles übrige folgt dann zwangsläufig nach den Gesetzen der Mechanik.

Kristall	λ ber.	λ beob.
NaCl	61,6	61,1
KCl	74,5	70,7
NaBr	71,4	74,4
KBr	88,0	88,3
NaJ	84,6	85,5
KJ	108,3	102,0

Natürlich sind die theoretischen Resultate verbesserungsfähig, sowohl hinsichtlich der zugrunde gelegten Werte der Gitterkonstanten und Kompressibilitäten, als auch hinsichtlich der nichtcoulombschen Kräfte. Für diese haben J. Mayer und ich[1]) kürzlich neue Ansätze gegeben, bei denen für die Abstoßungskraft ein Exponentialgesetz gewählt und die van der Waalssche Anziehung berücksichtigt wird. Die Abklingungskonstante des Exponentialfaktors ergab sich dabei als universell (für die Alkalihalogenide), so daß die Abstoßungskraft nur noch einen von Kristall zu Kristall veränderlichen Parameter enthält. Wir werden die Berechnung der Eigenfrequenzen mit diesem neuen Kraftansatz noch einmal durchführen.

[1]) M. Born u. J. Mayer, ZS. f. Phys. **75**, 1, 1932.

Einige prinzipielle Bemerkungen über Versuche mit Höhenstrahlungskoinzidenzen.

Von **L. Tuwim** in Potsdam.

(Eingegangen am 28. Januar 1932.)

Es wird gezeigt, daß nach der mathematischen Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen und des vertikalen Zählrohreffekts der Höhenstrahlung das Auflösungsvermögen von Zählrohranordnungen nicht durch den Raumwinkel der Zählrohre gegeben ist, wie es ohne Berücksichtigung der Zählrohreffekte zu erwarten wäre, sondern mit Erhöhung der Meßgenauigkeit unbegrenzt gesteigert werden kann.

I. In letzter Zeit sind einige Richtungsversuche mit Höhenstrahlungskoinzidenzen (Barnóthy und Forró, Heidecke, Medicus, Bernardini) veröffentlicht worden[1]), bei denen als Maß des Auflösungsvermögens der Raumwinkel, unter dem die Zählrohre von dem Mittelpunkt der Verbindungslinie ihrer Zentren aus gesehen werden, betrachtet wird. Im Falle zusammenfallender Zählrohre ist aber der besagte Raumwinkel 2π, man könnte also im Gegensatz zu der Wirklichkeit[2]) keine Richtungsmessungen mit *einem* Zählrohr ohne Verwendung von Panzern ausführen. Eine Koinzidenzanordnung oder sogar ein einziges Zählrohr hat bei unendlich großer Meßgenauigkeit unendlich großes Auflösungsvermögen, denn die Determinante $|c_{\varrho,k}|_n$[3]) verschwindet exakt für keinen n-Wert. Beweisen wir diesen Satz in dem ungünstigsten Falle *eines* Zählrohrs. Da

$$r_H(\vartheta) = |c^{(p)}_{\varrho,k}|_n : |c_{\varrho,k}|_n$$

ja endlich ist, so muß bei $|c_{\varrho,k}|_n = 0$ auch $|c^{(p)}_{\varrho,k}|_n = 0$ sein; dann würde eine *mathematisch* exakte lineare Beziehung zwischen n verschiedenen $N(\alpha) : N(\alpha_1), N(\alpha_2), \ldots, N(\alpha_n)$ (bei gegebenen μH und $r : l$) bestehen mit von μH unabhängigen Koeffizienten. Die Reihenentwicklungen von $f_1(\mu H, \alpha)$ und $f_2(\mu H, \alpha)$ nach Zählrohrfunktionen[4]) zeigen aber, daß eine solche lineare Beziehung nur als n-te Näherung auftritt, also mathematisch exakt *nicht* gilt.

II. Es führt im allgemeinen zu beträchtlichen Fehlern, wenn man, wie es manche Autoren tun, die Anzahl Koinzidenzen einfach proportional

---

[1]) J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **71**, 778, 1931; W. Heidecke, Dissertation Tübingen 1931; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; G. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932.

[2]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91 u. 360.

[3]) L. Tuwim, ebenda 1931, S. 830.

[4]) L. Tuwim, ebenda 1931, S. 360.

setzt dem „Raumwinkel, unter dem die Zählrohre von dem symmetrisch in der Mitte zwischen ihnen liegenden Punkte aus gesehen werden". Erstens ist der Proportionalitätsfaktor für nicht allzu große Entfernungen keine Konstante, da ja selbstverständlich nicht alle Strahlen, die Koinzidenzen hervorrufen, durch die nahe Umgebung des symmetrisch zu den Zählrohren gelegenen Punktes gehen; und ferner ist der Raumwinkel für weiter von diesem entfernte Punkte zwischen den Zählrohren ein anderer und nicht einmal derselbe für beide Zählrohre. Zweitens ist die Berechnung der gesamten Teilchenzahl auf eine horizontale Fläche aus Messungen mit zenitnahen Strahlen durch einfache Reduktion auf den Raumwinkel der Himmelshalbkugel auch dann unzulässig, wenn experimentell, wie es manchmal zu sein scheint, eine Konstanz der so berechneten Anzahl für verschiedene Entfernungen zwischen den Zählrohren auftritt. Es wird nämlich folgender systematische Fehler gemacht, der alle Rechnungen gleichmäßig entstellt. Man setzt tatsächlich $\mu H = 0$, d. h. berücksichtigt nicht die stärkere Absorption geneigter Strahlen, die immer jedoch beobachtet wird. Deshalb ist die auf diese Weise errechnete Anzahl Höhenstrahlungsteilchen auf ein horizontales Quadratzentimeter höchst unsicher, obwohl sie mit den entsprechenden Resultaten anderer Autoren zufällig übereinstimmt.

III. In der Mitteilung von Barnóthy und Forró[1]), die den Titel „Das Wesen der Ultrastrahlung" trägt, tatsächlich aber fast ausschließlich Angaben über Apparaturen und Vorversuche enthält, welche erst in einiger Zeit endgültig ausgeführt werden sollen, finden sich folgende Unstimmigkeiten:

1. Es gibt Anlaß zu größten Bedenken, daß die Verfasser sehr zahlreiche, nach ihrer Meinung *nicht* zufällige *Erd*strahlungskoinzidenezn beobachtet hätten bei einer Wandstärke der Zählrohre von 0,5 mm Messing, bei welcher Anordnung von der Erdstrahlung überhaupt keine systematischen Koinzidenzen hervorgerufen werden können. Die Anzahl der „Erdstrahlungskoinzidenzen" soll bei ungepanzerter Apparatur die Anzahl der Höhenstrahlungskoinzidenzen um das Zehnfache übertroffen haben. Daß dies nicht richtig sein kann, zeigen z. B. die Messungen von Heidecke (l. c.), der bei Bestrahlung mit einem Radiumpräparat eine Zunahme der zufälligen Koinzidenzen um eine Zehnerpotenz erhielt, während die Anzahl der systematischen Koinzidenzen unverändert blieb. Ferner ist nicht einzusehen, warum Barnóthy und Forró die Kurve Fig. 8, die nach ihren

[1]) J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **71**, 778, 1931.

eigenen Angaben nahezu ausschließlich auf Erdstrahlung beruht, zur Diskussion der Richtungsverteilung der Höhenstrahlung heranziehen.

2. Es wird angenommen, daß die Empfindlichkeit eines Zählrohrs „überall und für jede Richtung die gleiche ist" (S. 779, Anmerkung 1). Indessen berechnet sich nach der mathematischen Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen[1]) für die von Barnóthy und Forró benutzten Zählrohre das Verhältnis der minimalen zur maximalen Empfindlichkeit wie 1 : 100!

3. Wie Barnóthy und Forró am Anfang ihres Artikels schreiben, war das Ziel ihrer Arbeit, den Einfluß des erdmagnetischen Feldes auf die Ultrastrahlung zu untersuchen. Sie nahmen zwei *horizontale* Zählrohre und drehten das eine um das andere, wobei die Achsen der Zählrohre dauernd parallel der Ebene des magnetischen Meridians blieben. Die dabei beobachtete Abhängigkeit der Anzahl Koinzidenzen von der Lage der durch die Achsen der beiden Zählrohre gelegten Ebene führten sie auf die Wirkung des magnetischen Feldes zurück. Entgangen ist ihnen aber, daß, auch wenn die Intensität der Höhenstrahlung ganz *unabhängig* vom Azimut ist, die Anzahl der Koinzidenzen bei der von Barnóthy und Forró angewandten Drehung stark veränderlich sein muß infolge wechselnder Absorption in der Atmosphäre der in die beiden Zählrohre gleichzeitig gelangenden Höhenstrahlen. Um eine azimutale Richtungsverteilung auf diese Weise zu finden, würde die Elimination der soeben erwähnten sehr starken Abhängigkeit erforderlich sein, was mit Sicherheit für die von Barnóthy und Forró benutzte Anordnung der Messungen äußerst schwer wäre. Mit anders gestalteten Meßreihen, wie z. B. derjenigen von Rossi[2]), werden wirklich alle nicht auf erdmagnetischem Felde beruhenden Einflüsse eliminiert. Rossi erhielt aber bekanntlich *keinen* Einfluß des erdmagnetischen Feldes, obwohl seine Messungen rund 50mal geringere statistische Fehler aufweisen als diejenigen von Barnóthy und Forró.

Die mathematische Theorie der Höhenstrahlungskoinzidenzen in Zählrohren, die unter anderem auf der Annahme der *Unabhängigkeit* der Intensität der Höhenstrahlung vom Azimut beruht, erklärt automatisch die von Barnóthy und Forró erhaltenen Kurven, wenn man die sehr großen statistischen Schwankungen infolge geringer Anzahl von registrierten Koinzidenzen berücksichtigt. Die Ordinate der theoretischen Kurve ändert sich zwischen 70 und 110° nur um etwa $\pm 10\%$, bei kleineren Winkeln

[1]) L. Tuwim, l. c.
[2]) B. Rossi, Cim. **8**, 92, 1931.

als 70 bzw. größer als 110° fällt sie zu beiden Seiten symmetrisch und bedeutend schneller ab. Das scheinbare dazwischen liegende tiefe Minimum in den experimentellen Kurven von Barnóthy und Forró ist durch statistische Schwankungen erklärbar, die nach ihren eigenen Angaben (letzte Spalte der Tabelle 3) zwischen ± 25 und $\pm 50\%$ betragen.

Nach alledem sind der von Barnóthy und Forró behaupteten Existenz zweier Maxima der Höhenstrahlungsintensität, die auf Wirkung des erdmagnetischen Feldes beruhen sollen, die experimentellen Grundlagen entzogen.

Potsdam, 27. Januar 1932.

Berichtigung

zu der Abhandlung von Heinrich Kuhn und Kurt Freudenberg: Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes [1]).

Auf S. 44 sind die Figuren 5a und 5b zu vertauschen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **76**, 38, 1932.

Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein.

Von **F. Seidl** in Wien.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Mai 1932.)

Klarer und im Laboratorium verwolkter Naturbernstein wurde bei einer Temperatur von 20 bis 22° C und bei — 184,3° C bei Feldstärken bis zu etwa 10000 Volt/cm auf seine elektrische Volumenleitfähigkeit geprüft. Dabei zeigte sich ein anormales Verhalten zufolge einer Stromrichtungsänderung bei konstant gehaltener äußerer Spannung. Die Anomalie kam auch im Rückstrom zur Geltung. Im Laboratorium verwolkte Bernsteine zeigen eine um Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit.

Einleitung. Über die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein, und zwar hauptsächlich über die Volumenleitfähigkeit desselben liegen noch verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Eine sehr wertvolle Arbeit wurde in den letzten Jahren von H. Neumann[1]) geliefert, in welcher er den spezifischen Widerstand von Bernstein im Betrage von $1{,}4 \cdot 10^{20}\,\Omega$ cm bei 21° C feststellte und den Temperatureinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit im Bereiche von 17 bis 31,5° C untersuchte. Es liegen aber, soweit mir bekannt, noch keine Arbeiten vor, bei denen die Leitfähigkeit des Bernsteins bei höheren Feldstärken und bei niederen Temperaturen untersucht worden ist. Darüber soll in vorliegender Arbeit berichtet werden.

Meßanordnung und Meßmethode. Das zu untersuchende Präparat wurde zwischen zwei durch Bernstein isolierte Kupferelektroden, von denen die eine federnd angeordnet war, gebracht. Die Bernsteinisolatoren sind in den Deckel und den Boden eines Messingzylinders eingebaut, wie es aus der Fig. 1 zu entnehmen ist. Der Flansch des Deckels ist Träger eines geerdeten elektrostatischen Schutzzylinders, durch dessen seitliche Bohrungen die Zuleitungsdrähte geführt werden. Eine Glasbirne dient zur Aufnahme metallischen Natriums zur Lufttrocknung. Von unten wird ein Messingrohr, in dessen Mitte ein Stück Preßspanrohr eingesetzt ist, ebenfalls als elektrostatischer geerdeter Schutz über das Meßpräparat geschoben. Es wurde darauf geachtet, daß der Preßspanteil des Rohres erst dort beginnt, wo der geerdete Messinginnenzylinder seinen Boden hat. Zufolge der Natriumtrocknung war niemals eine Isolationsstörung durch Niederschlag festzustellen. Sämtliche Bernsteine waren ganz klar und echt. Der Meß-

[1]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927.

apparat war einerseits mit dem Quadrantenelektrometer und andererseits mit einer Anodenbatterie verbunden, deren zweiter Pol geerdet war. Zwecks einwandfreier Kapazitätsbestimmung war ständig ein Harmskondensator angeschaltet. Die gesamte Anordnung samt Meßpräparat hatte eine Kapazität von 138 cm. Die Zuleitungen waren alle in geerdeten Messingrohren geführt und unbeweglich verbunden. Um die Präparate auszuwechseln, brauchte man bloß den mit Preßspan unterteilten Messingzylinder abzuschieben und die federnde Elektrode zu heben. Für die Versuche mit flüssiger Luft wurde ein Dewargefäß langsam gehoben und der Meßapparat eine Stunde vor der Messung in der flüssigen Luft belassen. Ein Teilstrich der Skale entsprach einer Spannung von $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ Volt. Sämtliche zur Verwendung gelangende Meßpräparate waren aus erstklassigem Naturbernstein von der Form der Fig. 2. Der Durchmesser der Elektroden war 10 mm und die Dicke der zu messenden Bernsteinstellen variierte von 0,3 bis 0,4 mm. Der Erdungsring war auf dem Umfang angebracht, die Elektroden waren aus Stanniol und mit verdünnter Gummiarabicumlösung aufgeklebt. Als Spannungsquelle wurden Anodenbatterien bis zu 377 Volt verwendet. Somit waren bei den dünnen Platten Feldstärken von rund 10000 Volt/cm in Verwendung. Bei der Messung wurde zunächst die Influenzladung zur Erde abgeleitet, dann das Elektrometer isoliert und die Aufladung desselben über den zu messenden Bernstein beobachtet. Die Zeit wurde mit der Stoppuhr gemessen.

Fig. 1.

Fig. 2.

Leitfähigkeitsbestimmung eines stark verwolkten Bernsteins. Im Laufe der Jahre, in denen ich elektrostatische Messungen ausführte, hatte ich schon des öfteren Gelegenheit, eine mit der Zeit eintretende Verwolkung der Bernsteine zu beobachten. Nicht jedes Exemplar scheint sich dazu zu eignen. Für die Untersuchungen, die ich hier mitteilen werde, wurden die Bernsteinstücke mit besonderer Sorgfalt ausgewählt. Zwei Präparate wurden am selben Tage mit Elektroden versehen und zur Trocknung in eine Blechschachtel, die mit metallischem Natrium gefüllt war, gebracht.

Die Bernsteine waren durch einige Filterpapiere vom Natriummetall getrennt, so daß eine direkte Berührung ausgeschlossen war. Nach etwa drei Tagen war bei einem Bernstein ein deutlicher Ansatz zur Verwolkung bemerkbar und nach 14 Tagen ist bloß ein Sektor von ungefähr 40^0 klar und durchsichtig geblieben. Die Fläche, welche von den Elektroden belegt ist, ist gänzlich verwolkt. Es ist noch nicht ganz klar, wieso dieser Zustand bewirkt wird. Ich konnte die Verwolkung bisher immer nur an Bernsteinen wahrnehmen, welche sich in Messingröhren befanden und in ihrer Bohrung einen Kupferdraht trugen (Fig. 3). Beim Anlöten von Verbindungsdrähten wurde der Bernstein zum Schutze gegen das Lötwasser immer abgedeckt. Doch lag die Vermutung nahe, daß beim Löten die Anregung zum Verwolken gegeben wird. Möglicherweise handelt es sich um irgendeine Diffusionserscheinung. Das mit metallischem Natrium getrocknete, verwolkte Bernsteinblättchen verhielt sich bei angelegter Spannung ganz merkwürdig. Bis zu 60 Minuten nach dem Anschalten der Spannung schien sich keine bemerkenswerte Gegenspannung auszubilden, so daß in diesem Zeitintervall der Widerstand des Präparates konstant blieb. Es wurden im ganzen zehn Ablesungen in den aufeinanderfolgenden Zeiten gemacht, und zwar mit 4 Sekunden für 60 Teilstriche bei einer Feldstärke von 1690 Volt/cm. Dies ergab einen Widerstand von $5{,}6 \cdot 10^{14}$ Ohm cm. Es sei auch bemerkt, daß die Stromrichtung über die ganze Meßdauer dem Sinne der angelegten Spannung entsprach. Es scheint dies vielleicht eine überflüssige Bemerkung zu sein. Die Notwendigkeit derselben geht aus den übrigen Beobachtungen bei den anderen Präparaten hervor. Dieses Verhalten gab Anlaß, den Widerstand bei verschiedenen Feldstärken zu untersuchen. Bei Spannungen, die größer als 50 Volt waren, konnte keine verläßliche Ablesung mehr gemacht werden. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt die Meßresultate wieder:

Tabelle 1. (Präparat II.)

Angelegte Spannung Volt	Feldstärke Volt/cm	Widerstand Ω cm
5,8	181,2	$3{,}69 \cdot 10^{15}$
20,25	632,8	$2{,}90 \cdot 10^{15}$
30,50	953,2	$2{,}02 \cdot 10^{15}$
40,75	1273,4	$1{,}80 \cdot 10^{15}$

Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Feldstärke läßt sich in dem hier verwendeten Spannungsintervall durch die Poolsche Beziehung $\log \varrho = A - BX$ wiedergeben. Daß die gemessenen Punkte nicht ganz

genau auf einer Geraden liegen, ist damit zu begründen, daß die Reihenfolge der angelegten Spannungen 5,8, 30,5, 20,25 und 40,75 Volt war. Die Meßresultate anderer Autoren haben gezeigt, daß die Widerstandsänderung in Abhängigkeit der Feldstärke bei Zu- und Abnehmen derselben etwas voneinander verschieden sein kann (Fig. 4). Der Widerstand dieses verwolkten Bernsteinplättchens ist somit größenordnungsmäßig $10^{15}\,\Omega$ cm. Die Verwolkung erhöht somit die Leitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen. Es ist dies das erste Exemplar, bei dem diese Erscheinung so augenfällig auftrat. Trübe Naturbernsteine, die also nicht erst im Laboratorium ihr Aussehen erhielten, erweisen sich als gute Isolatoren.

Fig. 3.

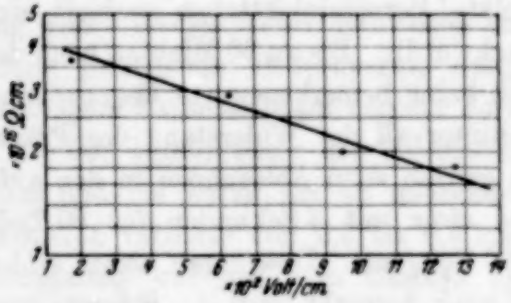


Fig. 4.

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Das zu folgenden Untersuchungen verwendete Bernsteinpräparat war klar und von der Dicke 0,4 mm. Es wurde zunächst seine Leitfähigkeit bei der Temperatur 20° C untersucht. Die dabei erhaltenen Werte sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Zeit nach Anlegen der Spannung	I in Skalenteilen pro sec	Bemerkung
1 min 30 sec	1,55	Aufladung, Spannung: 294 Volt Temperatur: 20° C
2 „ 30 „	0,57	
4 „	0,25	
6 „	0,12	
10 „	0,01	

Diese Werte sind in der mit A bezeichneten Kurve der Fig. 5 enthalten. Die Kurve B dieser Figur stellt den Verlauf der Leitfähigkeit bei niederer Temperatur dar. Die in ihr enthaltenen gezeichneten Kurvenpunkte entsprechen den Werten der Tabelle 3.

Tabelle 3.

Zeit nach Anlegen der Spannung	I in Skalenteilen pro sec	Bemerkung
0 min 30 sec	0,45	Aufladung, Spannung: 294 Volt Temperatur: mit flüssiger Luft gekühlt
2 „	0,24	
4 „	0,16	
6 „ 30 „	0,12	
10 „	0,10	

Vorläufig sei nur erwähnt, daß der Ausschlag immer in der Richtung erfolgte, wie es zufolge der angelegten Spannung zu erwarten war. Es sei ausdrücklich bemerkt und hervorgehoben, daß vor jeder Messung zu der darauffolgenden so lange gewartet wurde, bis der Rückstrom vollkommen abgeklungen war. Ferner wurde vor jeder Messung der Elektrometergang, die Empfindlichkeit des Elektrometers und die Isolation der gesamten Anordnung bestimmt. Die Messung bei Kühlung mit flüssiger Luft wurde erst dann ausgeführt, wenn das Elektrometer, bevor die Spannung an das Präparat gelegt wurde, bei Öffnen des Erdungsschlüssels keinen Ausschlag gab. Sicherheitshalber wurde frühestens eine halbe Stunde nach Eintauchen des Apparates in die flüssige Luft mit der Messung begonnen, nachdem die soeben erwähnte Überprüfung erfolgte. Einen Tag später wurde die Messung sowohl bei Zimmertemperatur von 22°C als auch mit flüssiger Luft wiederholt. Dabei zeigte sich bei der ersteren Messung im Verlaufe der ersten sechs Minuten die übliche Abnahme der Leitfähigkeit zufolge der Ausbildung der Gegenspannung. Nach sechs Minuten trat eine Umkehrung der Stromrichtung ein, und zwar erfolgte auch in dieser Richtung eine Abnahme der Stromstärke mit der Zeit. Noch überraschender ist das Verhalten bei Abschaltung der Spannung und darauffolgender Erdung der früher spannungführenden Elektrode. Die Stromrichtung bleibt zunächst gleich wie vor dem Abschalten der Spannung und kehrt sich nach zwei bis drei Minuten um, so daß ein Rückstrom fließt, welcher der angelegt gewesenen Spannung

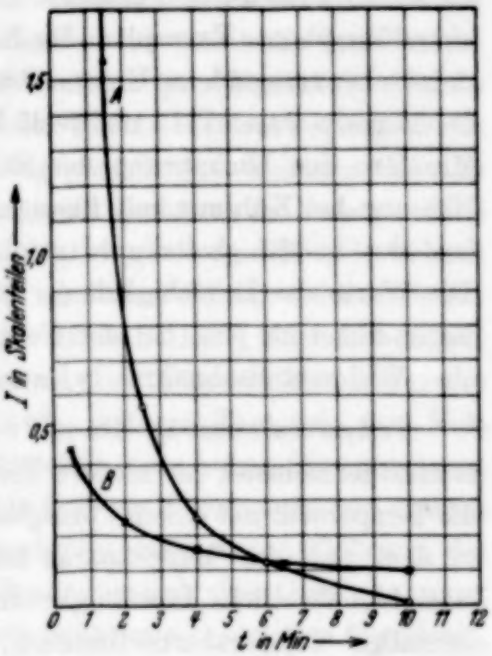


Fig. 5.

entsprechen würde. Die Messung der Leitfähigkeit bei niedriger Temperatur verlief wieder in üblicher Weise. Eine abermalige Wiederholung zeigte dieselben Resultate. Es wurde zunächst vermutet, daß durch die Temperaturänderung irgendwie Störungen in der Anordnung zustande kamen. Die Isolationsmessungen ergaben aber die früheren sehr befriedigenden Werte, so daß die Anordnung als einwandfrei festgestellt werden konnte. Es war somit naheliegend, das Präparat selbst als Urheber dieser merkwürdigen Erscheinung aufzufassen und an weiteren Exemplaren das Auftreten derselben zu überprüfen. Hierzu wurde ein Bernsteinplättchen derselben Dimensionen gewählt. Bezüglich der Güte und Reinheit war es ein selten schönes Exemplar. Die Elektroden wurden in gleicher Weise wie bei dem bisher verwendeten Untersuchungsmaterial angebracht. Die verwendeten Feldstärken waren 7175 und 9425 Volt/cm. In beiden Fällen trat nach drei Minuten eine Umkehrung der Stromrichtung ein. Eine darauffolgende Messung bei Kühlung mit flüssiger Luft ergab den bereits bekannten Verlauf der Leitfähigkeitskurve zufolge der Einwirkung der Gegenspannung. Die Werte der Leitfähigkeit der Messung bei der Feldstärke 9425 Volt/cm liegen höher als jene bei der Feldstärke 7175 Volt/cm. Es ist auch hier eine Widerstandsabnahme bei zunehmender Feldstärke zu beobachten.

Temperaturmessung. Da mir weder ein Thermoelement noch ein Widerstandsthermometer für niedere Temperaturen zur Verfügung stand, wurde die Temperatur mit einem Flüssigkeitsthermometer bestimmt. Der Apparat, in dem sich das Meßpräparat befand, war ohne Thermometer gebaut. Nachdem sämtliche Leitfähigkeitsmessungen beendet waren, genügte eine einmalige Temperaturbestimmung, da alle Leitfähigkeitsmessungen erst dann ausgeführt wurden, wenn bereits mindestens eine halbe bis eine Stunde vorher mit flüssiger Luft gekühlt worden war. Zur Temperaturmessung wurde der Innenzylinder, welcher der Träger des Bernsteinpräparates ist, entfernt und an seine Stelle ein Thermometerträger eingeführt. Derselbe bestand aus einem durchbohrten Korkpfropfen. Das Thermometer wurde so eingeführt, daß der Behälter mit der Thermometersubstanz gerade an jene Stelle kam, an welcher sich das Meßpräparat befand. Es wurde auf diese Weise festgestellt, daß sämtliche Leitfähigkeitsmessungen bei einer Temperatur von — 184,3° C ausgeführt worden sind. Die Zimmertemperatur konnte bis auf 0,2° C konstant gehalten werden.

Diskussion der Meßresultate. H. Neumann[1]) berichtet in seiner Arbeit, daß bei einer Temperatur von 17° C die Leitfähigkeit des von ihm

[1]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927.

verwendeten Bernsteinpräparates unmeßbar klein war. Nach 24 Stunden Ladungsdauer hatte es den Anschein, als ob überhaupt keine Spannung an dem Präparat liege. Die Dimensionen des Bernsteinplättchens waren 7,55 mm Durchmesser und 2,56 mm Dicke. Die angelegte Spannung betrug 280 Volt. Somit war die auftretende Feldstärke 1090 Volt. Er führte die weiteren Messungen bei einer Temperatur von 21° C aus und verwendete als Meßinstrument ein Hoffmannsches Elektrometer von der Empfindlichkeit $4{,}5 \cdot 10^{-15}$ Coulomb pro Skalenteil. Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen wurden mit Bernsteinplättchen von der Dicke 0,3 bis 0,4 mm ausgeführt, so daß höhere Feldstärken zustande kamen. Die Empfindlichkeit des Elektrometers (es wurde ein Quadrantenelektrometer verwendet) war $8{,}4 \cdot 10^{-14}$ Coulomb pro Skalenteil. Schon nach wenigen Minuten erhielt man keine Elektrometerbewegung. Das Erstaunliche war aber, daß der Ausschlag zunächst zu kleineren Werten wanderte und dann durch Null ging, um seine Richtung zu ändern. Eine Dauerleitfähigkeit anzugeben, ist nicht möglich gewesen. Man hatte den Eindruck, daß sich eine Gegenspannung ausbilden würde, welche die angelegte Spannung bei weitem übersteigt. H. Schiller[1]) wies darauf hin, daß durch Anlegen einer äußeren Spannung im Glase elektromotorische Gegenkräfte geweckt werden, deren Größe mehrere Tausende von Volt übersteigen könne. Er setzte ein Glasplättchen einer hohen Spannung aus. Nach Erniedrigung derselben floß längere Zeit ein Strom entgegen einigen tausend Volt. Wenn man diese Versuchsergebnisse zur Aufklärung der Erscheinung, daß bei gleichbleibender Spannung sich eine Gegenspannung in dem Maße ausbildet, daß sie die äußere Spannung bei weitem übersteigt, in Erwägung zieht, dann wäre zunächst der Gedanke naheliegend, daß die Anodenbatterie abfällt. Kontrollmessungen derselben erwiesen jedoch, daß sie konstant war. Diese Gegenspannung ist eine Funktion der Zeit und nimmt mit zunehmender Zeit ab. In folgendem sei eine Messung durch die Tabelle 4 wiedergegeben.

Ein Spannungsabfall in der Anodenbatterie müßte aber durch das Elektrometer angezeigt werden, da bei isoliertem Elektrometer dasselbe durch den Teil der frei gewordenen Influenzladung aufgeladen wird. Nimmt man einen Spannungsabfall von 0,1 Volt an, so würde dies bei den gegebenen Kapazitätsverhältnissen einen Ausschlag von etwa zwei Teilstrichen bewirken. Da nach jeder einzelnen Messung geerdet wurde, müßte notwendigerweise die jeweils auftretende Influenzladung zur Erde

[1]) H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.

Tabelle 4.

Zeit nach Anlegen der Spannung	I in Skalenteilen pro sec	Bemerkung
30 sec	3,03 } von großen	Aufladung, Präparat I, 0,4 mm dick, Spannung: 377 Volt, Temperatur: 22° C
2 min	0,11 } zu kleinen Werten	
4 „	nicht mehr meßbar	
7 „	Umkehrung (noch nicht gut meßbar)	
10 „ 30 „	0,04 } von kleinen	
41 „ 30 „	0,03 } zu großen Werten	
61 „ 30 „	0,01 }	
	Nach 3 Stunden wieder Umkehr	

Tabelle 5.

Zeit nach Anlegen der Spannung	I in Skalenteilen pro sec	Bemerkung
30 sec	0,32 } von großen zu kleinen Werten	Aufladung, Präparat III, 0,4 mm dick, Spannung: 377 Volt, Temperatur: 22° C
	Umkehrung	
2 min	0,08 }	
6 „	0,13	
10 „	0,11	
15 „	0,10 } von kleinen zu großen Werten	
20 „	0,09	
25 „	0,08	
30 „	0,07 }	
	Rückstrom	
30 sec	0,38 } von kleinen zu großen Werten	
3 min	0,05 }	
8 „	0,07 } von großen	
22 „	0,06 } zu kleinen Werten	

abgeleitet worden sein. Sollte die Stromrichtungsänderung tatsächlich auf diese Weise entstanden sein, dann müßte die Batteriespannung über die ganze Zeitdauer der Aufnahme sämtlicher Kurvenpunkte in stetigem Abfall gewesen sein.

Diese eventuelle Fehlerquelle entfällt gänzlich für die Messung des Rückstromes. Wie die Tabelle erkennen läßt, gibt es sogar Fälle, wo die ersten Rückstrommessungen ihrer Richtung nach mit den zuletzt gemessenen Werten für die Aufladung übereinstimmen. Für die Strommessung kommen kleine Spannungsschwankungen mit Rücksicht auf den hohen Präparatwiderstand überhaupt nicht in Betracht. Der vorhin in Erwägung gezogene Abfall der Batteriespannung, wenn er überhaupt vorhanden war, kann sich nur durch frei werdende der Influenzladung ausdrücken. Der Elektro-

metergang betrug maximal 0,08 Teilstriche pro Minute. Die angelegte Spannung wurde so gepolt, daß die Elektrometerbewegung, welche durch den Aufladestrom hervorgerufen wird, derjenigen gleich gerichtet ist, welche dem Elektrometergang entspricht. Es wirkt somit der Elektrometergang der Stromumkehr entgegen. Ferner ist der Elektrometergang, um so mehr, als im Arbeitsraum die Temperatur konstant gehalten worden ist, ein konstanter Wert, während die bei Stromrichtungsänderung beobachteten Werte eine Funktion der Zeit darstellen. Die Kurve vom Meßpräparat I, aufgenommen bei 294 Volt und 20° C, zeigt ganz deutlich die Richtung, in welcher sie die Abszissenachse schneiden wird und somit die Gegenspannung noch keinen Endwert erreicht hat. Dagegen erkennt man aus der Kurve, welche die Leitfähigkeitsmessung bei derselben Spannung, aber bei Kühlung mit flüssiger Luft angibt, den zu erwartenden Verlauf, welcher durch die Ausbildung des stationären Endwertes des Aufladestromes gegeben ist. Vergleicht man die Widerstandswerte ein und desselben Materials, nachdem durch 10 Minuten die angelegte Spannung von 294 Volt wirksam war, so ergibt sich nach der Kühlung ein Widerstand von $3{,}5 \cdot 10^{17}$ Ohm · cm und bei 20° C ein Widerstand von $3{,}5 \cdot 10^{18}$ Ohm · cm. Nimmt man bei Bernstein eine rein elektrolytische Leitung an, die durch makroskopisch nicht festzustellende Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse gegeben ist (angeblich sollen solche mikroskopisch beobachtet worden sein), dann hat man die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Ionenzahl und Ionenbeweglichkeit in Betracht zu ziehen. Ferner ist die Leitfähigkeitszunahme bei elektrolytischer Leitung mit Zunahme der Temperatur bekannt. Bis zu einer Zeit von 6 Minuten liegen auch alle Werte der Kurve *A* höher als jene der Kurve *B*. Beide Kurven haben einen Punkt gemeinsam und nach diesem Schnittpunkt liegen die Werte der Kurve *B* höher als jene der Kurve *A*. Obwohl ich das Zustandekommen einer Umkehr der Stromrichtung bisher nur durch das Absinken der äußeren angelegten Spannung erklären könnte, scheint es doch merkwürdig, daß bei tiefer Temperatur die Gegenspannung einen konstanten Wert anzustreben scheint, so daß nach einer gewissen Zeit der Dauerstrom durch die Formel

$$J_d = \sigma_w (V - P)$$

gegeben ist. σ_w bedeutet die wahre Leitfähigkeit, V die angelegte Spannung und P die Gegenspannung. Läßt man bei höherer Temperatur ein Absinken der Batterie zu, dann muß die Wirkung des Spannungsabfalles auch bei tieferer Temperatur zur Geltung kommen, da dies von der Veränderung des Widerstandes durch den Temperatureinfluß unabhängig ist. Es käme

dabei nur noch die Änderung der Dielektrizitätskonstante in Frage. Ob eine solche bei Bernstein festgestellt wurde und von welcher Tragweite sie ist, konnte ich aus den mir zugänglichen Tabellen nicht entnehmen. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß bei der höheren Leitfähigkeit die Gegenspannung mit größerer Geschwindigkeit anwächst als bei niederer Leitfähigkeit. Im Schnittpunkt der Kurven *A* und *B* besitzen die Ladungsträger in *A* wohl eine bedeutend größere Beweglichkeit als in *B*, doch ist die Gegenspannung in *A* um ein Vielfaches größer als in *B*. Die Erscheinung der Stromrichtungsumkehr wurde an drei Exemplaren in reproduzierbarer Weise beobachtet. Die Reproduktion ist allerdings nicht so aufzufassen, daß sich die Kurven decken, doch ist der Verlauf der Kurven der gleiche. Eine vollkommene Deckung erscheint auch schon vom meßtechnischen Standpunkte aus unmöglich, da die einzelnen Kurvenpunkte bei nicht den ganz gleichen Zeitkoordinaten aufgenommen werden können. Dies liegt in der bereits mitgeteilten Meßmethode begründet. Es scheint eine Veränderung, vielleicht kann man sie als Ermüdung bezeichnen, durch oftmalige Beanspruchung des Materials vorhanden zu sein.

Fehlerquellen. Es wurden bei der Wahl der Meßmethode und beim Aufbau der Apparatur alle Fehierquellen, die eine elektrostatische Messung stören, berücksichtigt. Gut geerdete elektrostatische Schutzhüllen und erstklassiges Isolationsmaterial war überall vorgesehen. Da das Untersuchungsobjekt selbst Bernstein war, so wurden diejenigen Bernsteinstücke, die zur Isolation dienten, im Verhältnis zu den Präparaten so dick wie möglich genommen. Die Elektroden waren aus Stanniol und wurden, nachdem die Bernsteinplättchen gut graphitiert waren, mit verdünntem Gummi arabicum aufgeklebt und im feuchten Zustande mit Watte angedrückt, damit, nachdem die Bernsteinelektrodenfläche nur geschliffen und nicht poliert war, das Stanniol sich in eventuelle Unebenheiten einpreßt. Die eine Kupferelektrode war federnd angebracht, damit die durch Temperaturänderungen hervorgerufenen Druckänderungen nicht wirksam werden. Bezüglich der Schwankungen der Anodenbatterien wurde bereits gesprochen und es sei nur noch erwähnt, daß dieselben durch Ströme beansprucht werden, deren Stärke um Zehnerpotenzen kleiner ist, als der zulässige Strom, bei welchem sie die Spannung konstant halten. Bei der Kühlung mit flüssiger Luft zeigten sich starke Schwankungen, die aber nach längerem Zuwarten bis zum Eintritt eines stationären Zustandes vollkommen verschwanden.

Zusammenfassung. In vorliegender Arbeit wurde die Leitfähigkeit von Naturbernstein in dem Temperaturintervall von 20 bis 22° C und bei einer

Temperatur von — 184,3° C untersucht. Die dabei in Verwendung gelangenden Feldstärken waren ungefähr 10000 Volt/cm. Es tritt eine merkwürdige Erscheinung, und zwar eine Richtungsänderung des Stromes auf, die aber nur bei 20 bis 22° C und nicht bei der niederen Temperatur festgestellt werden konnte; dies wurde an drei Exemplaren beobachtet. Ferner wird über eine Leitfähigkeitserhöhung berichtet, die man an verwolktem Bernstein feststellt. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen und werden an anderen Exemplaren fortgeführt werden.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Über die Struktur dünner Kristallschichten.

Von **F. Kirchner** in München.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1932.)

Für das Studium der Struktur dünner Kristallschichten sind die Elektroneninterferenzen besonders gut geeignet. Sie gestatten die Untersuchung dünnster Schichten bei niedrigen Expositionszeiten und bei kleinem Strahlquerschnitt. Systematische Untersuchungen an dünnen Schichten von etwa 20 verschiedenen Substanzen haben ergeben, daß in Schichten, die bei Atmosphärendruck aufgedampft sind, fast ausnahmslos, und in Schichten, die im Vakuum aufgedampft sind, sehr häufig eine geregelte Orientierung der Kristallkörner besteht. Diese Faserstruktur ist gewöhnlich dadurch charakterisiert, daß eine bestimmte Netzebene (mit mehr oder weniger großer Streuung) parallel zu der ebenen Unterlage orientiert ist. Die theoretische Deutung der entsprechenden Faserdiagramme ist sowohl bei senkrechter wie auch bei schiefer Durchstrahlung der kristallinen Schicht besonders einfach, weil die Wellenlänge der verwendeten Elektronenstrahlen klein gegenüber dem Netzebenenabstand ist. Auf der anderen Seite beobachtet man bei langsamem Aufdampfen einer dünnen Schicht im Vakuum zu Anfang stets eine mehr oder weniger starke Verbreiterung der Interferenzringe, die auf eine sehr geringe Korngröße, d. h. auf einen „kolloidalen Zustand" der Schicht schließen läßt. Mit wachsender Schichtdicke und mit wachsender Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt im allgemeinen die Korngröße zu. An geeigneten Kristallen (CdJ_2) kann man aber auch den (bei Zimmertemperatur) spontanen Übergang aus dem kolloidalen Zustand regelloser Verteilung in den „grobkristallinen" Zustand vollkommener Orientierung bzw. schließlich zum orientierten Einkristall direkt verfolgen; mit diesem Übergang ist nicht nur ein spontanes Wachstum der Kristalle auf ein Vielfaches ihrer ursprünglichen Größe, sondern auch die räumliche Ordnung der anfangs regellos verteilten Kristallite verknüpft.

Im folgenden soll über Strukturuntersuchungen an dünnen Kristallschichten berichtet werden, bei denen die Verwendung der Elektroneninterferenzen zu Ergebnissen geführt hat[1]), die der Röntgenstrukturforschung — wenn überhaupt — nur sehr viel schwerer zugänglich sind. Die Überlegenheit der Elektroneninterferenzmethode besteht darin, daß sie die Verwendung von extrem dünnen Kristallschichten bei niedrigen Expositionszeiten gestattet. Außerdem wird bei der Verwendung von schnellen Kathodenstrahlen das Problem der Bestimmung der Kristallitanordnung dadurch weitgehend vereinfacht, daß wir hier so kurze Wellen vor uns haben, daß wir die reflektierenden Netzebenen mit vollständig ausreichender

[1]) Einzelne Ergebnisse dieser Untersuchung wurden bereits früher mitgeteilt (Phys. ZS. **31**, 1026, 1930; Die Naturwissensch. **20**, 123, 1932).

Genauigkeit als parallel zum Strahl annehmen können. Denn schon für einen Netzebenenabstand von 2 Å erhalten wir mit $\lambda = 0{,}06$ Å einen Glanzwinkel von weniger als 1°; überdies ist auch bei sehr dünnen Kristallen der Winkelbereich der Reflexion größer als der Glanzwinkel selbst, so daß auch bei exakter Parallelität der Netzebenen mit der Primärstrahlrichtung noch eine beträchtliche Reflexion stattfindet[1]).

Die allgemeinen Ergebnisse der unten zu besprechenden Untersuchungen sind die folgenden:

Bringt man auf eine ebene Unterlage durch Aufdampfen im Vakuum zunächst nur eine so kleine Menge der Substanz, daß die mittlere Schichtdicke etwa 10^{-7} cm beträgt, so ist unmittelbar nach dem Aufdampfen die Kristallkorngröße so gering, daß man beträchtlich verbreiterte Interferenzen erhält. Liegt die Temperatur der Schicht nicht allzuweit unter dem Schmelzpunkt, dann wachsen die Kristalle von selbst mehr oder weniger schnell zu größeren Körnern zusammen, was sich an der gesteigerten Schärfe der Interferenzen kontrollieren läßt. Wird die Ausdehnung der Körner größer als die mittlere Dicke der Schicht, dann tritt eine Regelung, d. h. eine bevorzugte Orientierung der Körner ein, die dadurch charakterisiert ist, daß eine bestimmte Netzebene oder auch nur eine bestimmte Gittergerade sich bei im übrigen beliebiger Orientierung parallel zu der ebenen Unterlage einstellt.

Liegt die Temperatur der Schicht so weit unter dem Schmelzpunkt der Substanz, daß die Wachstumsgeschwindigkeit auch in extrem dünnen Schichten unmerklich klein ist, so kann man bei den meisten Substanzen die „effektive" Korngröße und damit auch die beobachtete Schärfe der Interferenzen durch weiteres Aufdampfen, d. h. durch Vergrößern der Schichtdicke steigern. Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle es gestattet, erhält man schließlich über die oben erwähnte Regelung hinaus — infolge spontanen Kristallwachstums — so große Körner, daß sich im Interferenzbild einzelne Kristallite oder Gruppen von ähnlich gelagerten Kristalliten bemerkbar machen.

Die Versuchsergebnisse. Die untersuchten Substanzen wurden zum größten Teil im Vakuum aufgedampft, zu einem kleineren Teil auch bei Atmosphärendruck sublimiert. Als Unterlage dienten in den meisten Fällen Celluloid- oder Kollodiumhäutchen, in einigen Fällen auch (S. 582 bis 584) andere Substanzen. Die Verdampfung im Vakuum geschah zum Teil in einer besonderen Verdampfungsapparatur, zum Teil in dem früher beschriebenen[2])

[1]) F. Kirchner, Phys. ZS. **32**, 969, 1931.
[2]) F Kirchner, Ann. d. Phys. **12**, 747, 1931.

Interferenzapparat selbst. Im letzteren Falle wurde das Interferenzbild der Substanz unmittelbar nach dem Aufdampfen auf dem Leuchtschirm beobachtet; außerdem war für photographische Strukturaufnahmen von frisch aufgedampften Schichten ein drehbarer Plattenhalter in der Interferenzkamera angebracht.

Die Dicke der Schichten lag meist bei etwa 10^{-6} cm, in einigen Fällen noch wesentlich darunter. Einige prinzipielle Fragen sollen bei der Besprechung der Einzelergebnisse an CdJ_2, Bi und Au behandelt werden.

1. Cadmiumjodid (hexagonal). Die ausgeprägtesten Faserstrukturen habe ich an CdJ_2 und $CdCl_2$ erhalten, deren Kristalle aus ausgesprochenen Schichtengittern aufgebaut sind; andererseits kann man auch hier unter geeigneten Versuchsbedingungen eine regellose Verteilung der Kristallite erhalten, wenn man nämlich dafür sorgt, daß die Kristallite genügend klein bleiben. Wenn man CdJ_2 bei Atmosphärendruck sublimiert, so erhält man stets Kristallschichten, die auch bei sehr geringer Dicke weitgehend orientiert sind. Wir müssen aus dieser Tatsache den Schluß ziehen, daß die beim Sublimationsvorgang übergehenden Kriställchen, die vermutlich ebenso wie die größeren Kristalle die Form dünner Blättchen haben, schon so groß sind, daß sie nach der Kondensation schon aus rein geometrischen Gründen mit der Blättchenebene (001) parallel zu der ebenen Unterlage liegen. Die Orientierung der Einzelkristallite ist dabei, ebenso wie in dem gleich zu behandelnden Falle von im Vakuum aufgedampften Schichten, ganz besonders stark ausgeprägt.

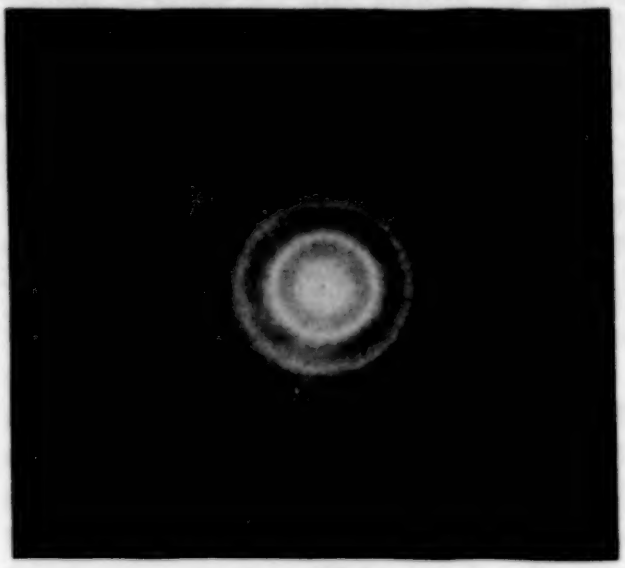


Fig. 1. CdJ_2 auf Kollodiumhäutchen, kolloidaler Zustand.

Verdampft man CdJ_2 im Vakuum, so erhält man (besonders leicht am Leuchtschirm zu beobachten!) zunächst stets *vollständig regellos* verteilte Kristalle, die so klein sind, daß die Debye-Scherrer-Kreise stark verbreitert sind (Fig. 1). Die Ausmessung der verbreiterten Interferenzringe ergab das in Tabelle 1 zusammengestellte Resultat.

Tabelle 1.

CdJ_2, *in kolloidaler Form.*

Durchmesser $2r$ der Interferenzringe	Intensität	Zugehöriger Netzebenenabstand $d = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$	$h\,k\,l$	Kristallographischer Netzebenenabstand („Sollwert")
4,1	s	6,72	0 0 1	6,83
7,9	sst	3,50	1 0 0	3,68
13,6	st	2,02	1 1 0	2,12
15,5	s	1,77	2 0 0	1,84
21,0	s	1,31	—	—
25?	ss	1,1?	3 0 0	1,22

Die aus den Aufnahmen (es wurden mehrere Aufnahmen dieser Art ausgemessen!) ermittelten Zahlen der Spalte 3 (Tabelle 1) sind durchweg beträchtlich kleiner als die an großen Kristallen gemessenen Netzebenenabstände; der Unterschied beträgt bei 100, 200 und 110 etwa 5%, bei 001 knapp 2%. Man darf hieraus aber nicht den Schluß ziehen, daß die Gitterabstände in kolloidalen Partikeln um 5 bzw. 2% kleiner sind als in großen Kristallen; ich glaube eher, daß die Hauptursache für den gefundenen Unterschied in einer einseitigen Verbreiterung der Linien zu suchen ist. Eine solche einseitige Verbreiterung ist, wie aus den Überlegungen auf S. 596 hervorgeht, besonders in solchen Fällen zu erwarten, in denen die kleinen Kristalle eine nach den drei Raumrichtungen stark verschiedene Ausdehnung besitzen (vgl. hierzu auch Nr. 3, Au).

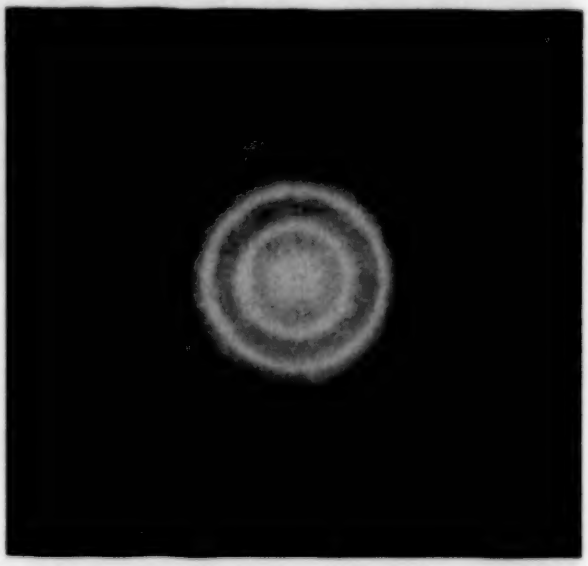


Fig. 2. CdJ_2, Beginn des spontanen Kristallwachstums und der Orientierung.

Steigert man die Schichtdicke durch erneutes Aufdampfen, so heben sich aus dem im gleichen Maße mehr und mehr diffus werdenden Untergrund allmählich scharfe Interferenzringe heraus (Fig. 2). Diese scharfen Ringe zeigen an, daß infolge des vermehrten Aufdampfens *einige* Kristallite wesentlich gewachsen sind (auf mindestens 10^{-6} cm, d. h. auf etwa zehnfache Lineardimensionen); der starke diffuse Hintergrund zeigt aber gleichzeitig,

daß die Mehrzahl der Kristallite noch sehr klein geblieben ist. Die großen Kristallite haben von Anfang an die schon erwähnte Vorzugsorientierung (001 || zur Unterlage), die offensichtlich darauf zurückzuführen ist, daß solche Kristallkeime, die von Anfang an zufällig mit 001 parallel zur Unterlage liegen, besonders günstige Wachstumsbedingungen haben.

Die hier beobachtete Erscheinung habe ich so häufig und an so verschiedenen Substanzen beobachtet, daß man sie als allgemeine Eigenschaft dünner Kristallschichten, die im Vakuum aufgedampft sind, ansprechen kann. Anfangs sind die Kristallite stets so klein, daß wir mit voller Berechtigung von einem kolloidalen Zustand sprechen können; bei Vergrößerung der Schichtdicke wächst auch die durchschnittliche Größe der Kristallite, so daß sich allmählich der normale kristallinische Zustand von massiven polykristallinen Blöcken ausbildet. Wenn dabei die Ausdehnung der Kristallite größer als die Dicke der Schicht ist, dann muß schon aus rein geometrischen Gründen eine Vorzugsorientierung eintreten.

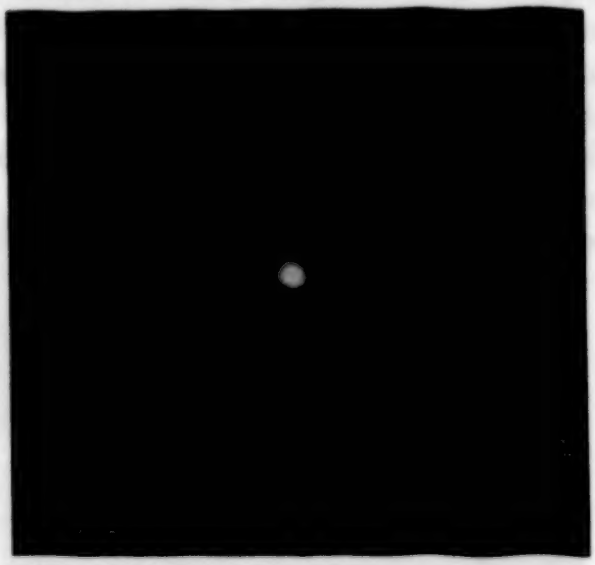


Fig. 3. CdJ_2, vollständig durchorientiert. Faserachse || zum Strahl.

Außer diesem, durch vermehrtes Aufdampfen von Substanz verursachten Wachstum tritt aber nun auch ein spontanes Wachstum der Kristalle auf, dessen Geschwindigkeit allerdings bei verschiedenen Substanzen und unter verschiedenen Versuchsbedingungen stark verschieden ist. An dünnen Schichten von im Vakuum aufgedampftem CdJ_2 kann man manchmal schon nach wenigen Minuten beobachten, daß sich aus den diffusen Ringen scharfe Linien herausheben, die durch in der Schicht neugebildete, vorzugsorientierte Kristallite verursacht sind. Von derselben CdJ_2-Schicht, die kurz nach dem Aufdampfen das in Fig. 1 dargestellte Interferenzbild mit stark verbreiterten diffusen Ringen lieferte, wurden, nachdem die Schicht über Nacht in der Apparatur geblieben war (unter Vorvakuumdruck), eine Anzahl von neuen Interferenzaufnahmen gemacht, von denen einige in Fig. 3 bis 5 wiedergegeben sind. Die Kristalle sind spontan zu so großen Einheiten zusammen-

gewachsen, daß man bei senkrechter Durchstrahlung der Schicht (Fig. 3) außerordentlich scharfe Interferenzringe erhält. Der kontinuierliche Untergrund im Interferenzbild ist vollkommen verschwunden; man kann infolgedessen auch mit sehr niedrigen Röhrenspannungen noch vollkommen klare Interferenzbilder erhalten. Aus dieser Tatsache ist zu schließen, daß praktisch *alle* Kristallite sich zu größeren Einheiten zusammengeschlossen haben, die nun mit der 001-Ebene exakt parallel zur Unterlage orientiert sind. Daraus geht weiter hervor, daß nicht nur ein spontanes Wachstum, sondern auch eine spontane Ausrichtung aller Kristallite mit der hexagonalen Achse senkrecht zur Unterlage stattgefunden haben muß. Die Streuung um die bevorzugte Orientierung ist so gering, daß schon eine schwache Neigung der Schichtebene gegen den einfallenden Strahl eine merkliche Veränderung des Interferenzbildes verursacht. In Fig. 4 ist die Kristallschicht um einen Winkel von 5° aus ihrer Normallage (Fig. 3, $\perp$ zum Strahl) herausgedreht; als Folge dieser Drehung macht sich bereits eine starke Intensitätsdisymmetrie in den Debye-Scherrer-Ringen bemerkbar. In Fig. 3 liegen die stark reflektierenden Netzebenen ringsherum parallel zum Strahl. In Fig. 4 sind die horizontal liegenden Ebenen um 5° nach

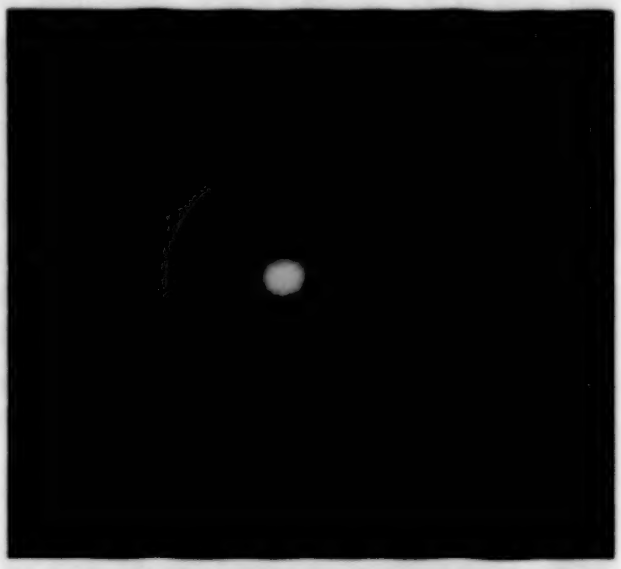


Fig. 4. CdJ_2, gleiche Schicht wie Fig. 3. Faserachse 5° gegen den Strahl geneigt.

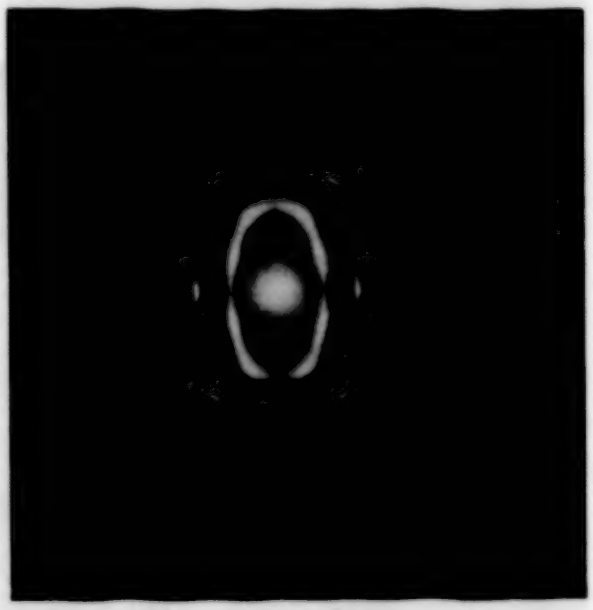


Fig. 5. CdJ_2, wie Fig. 4. Faserachse 60° geneigt.

oben geneigt; infolgedessen reflektieren sie nach oben beträchtlich stärker als nach unten. (Bei zwei Ringen, nämlich dem dritten und vierten von innen, ist der Intensitätsunterschied umgekehrt; in diesem Falle lagen die reflektierenden Netzebenen ursprünglich stärker gegen den Strahl geneigt, als dem Reflexionswinkel entspricht.)

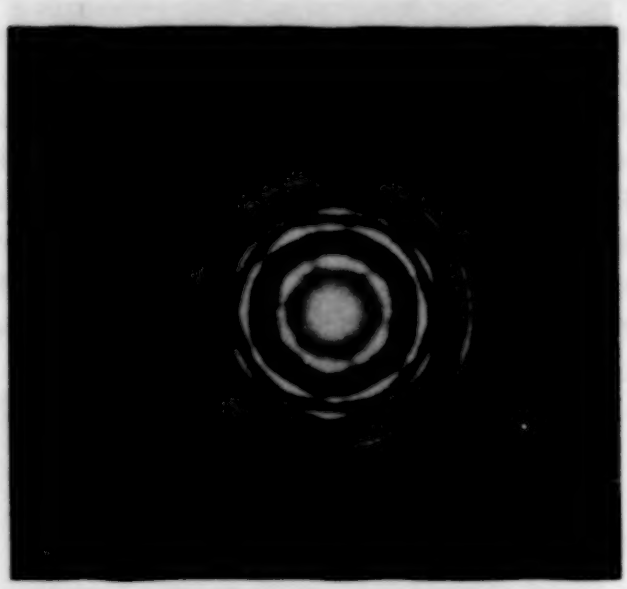


Fig. 6. CdJ_2, dickere Schicht. Faserachse || zum Strahl.

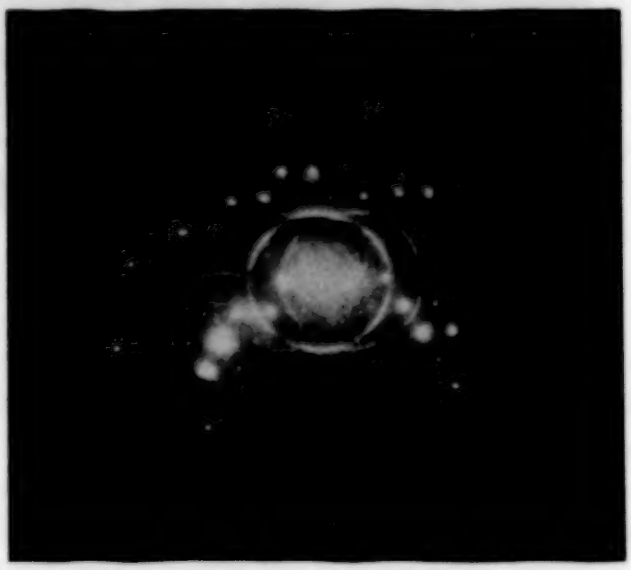


Fig. 7. CdJ_2 auf Glimmer, nach kurzem Erhitzen auf 250°.

Dreht man die Schicht um größere Winkel, so verschwinden die Kreise ganz und man erhält statt dessen typische „Faserdiagramme" (Fig. 5) mit ellipsenähnlichen Figuren[1]), deren Exzentrizität in charakteristischer Weise vom Neigungswinkel abhängt.

Bei dickeren Schichten erhält man schließlich als Übergang zum Einkristall Bilder vom Typus der Fig. 6, in denen sich einzelne Gruppen von Kristalliten bemerkbar machen, die sich noch mit einer zur Schichtebene senkrechten Netzebenenschar annähernd parallel gestellt haben.

Um die Abhängigkeit des Kristallwachstums bzw. der Umorientierung von der Temperatur zu studieren, habe ich auf Glimmer aufgedampfte Schichten untersucht. Diese Schichten

[1]) Diese Figuren sind besonders deutlich in einem in der vorläufigen Mitteilung (Naturwissenschaften **20**, 123, 1932) reproduzierten Interferenzbild (Fig. 1) zu sehen.

hatten die gleichen Eigenschaften, wie oben beschrieben. Es ergab sich, wie zu erwarten war, daß das Wachstum bzw. die Umorientierung durch Erhitzen wesentlich beschleunigt wurde. Bei CdJ_2-Schichten (etwa 10^{-5} cm!), die dicker waren, als sie zu den oben beschriebenen Versuchen mit Kollodiumhäutchen verwendet wurden, genügte schon eine einige Sekunden lange Erhitzung auf 250°, um scharfe Ringe und sogar Intensitätsmaxima auf den Ringen bei senkrechter Durchstrahlung zu erzielen (Fig. 7). (Wegen der relativ großen Dicke der Glimmerhäutchen muß man wesentlich mehr CdJ_2 aufdampfen, bis die CdJ_2-Interferenzen sichtbar werden, als bei Verwendung von Kollodiumhäutchen; die Zerstreuung im Glimmer ist außerdem so stark, daß die intensiveren Glimmerinterferenzstrahlen ihrerseits wieder für die CdJ_2-Interferenzen als Primärstrahlen fungieren.)

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die an „großen" CdJ_2-Kristallen gemessenen Netzebenenabstände mit den röntgenographisch ermittelten[1]) übereinstimmen.

2. Wismut (rhomboedrisch). Wismut wurde sowohl in einer getrennten Verdampfungsapparatur mit Hilfe einer eng gewickelten Wolframspirale als auch im Interferenzapparat selbst mit dem für diesen Zweck eingebauten Ofen verdampft. Es ergab sich sowohl bei Verdampfung auf Kollodiumhäutchen wie auf Glimmer stets eine ausgesprochene Faserstruktur, die dadurch charakterisiert ist, daß die (111)-Ebene der Kristallite parallel zur Unterlage orientiert ist (Fig. 8)[2]). Die Ausmessung der Aufnahmen (Tabelle 2) ergab Übereinstimmung der Netzebenenabstände mit den röntgenographisch ermittelten[3]). Die Streuung der Kristallite um die Vorzugsrichtung ist beim Bi wesentlich größer als beim CdJ_2; außerdem sind die ellipsenähnlichen Figuren nur eben angedeutet.

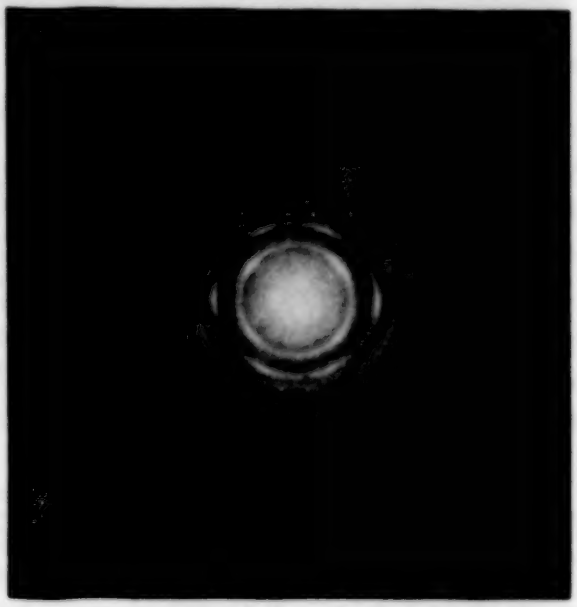


Fig. 8. Wismut, Faserachse etwa 50° geneigt.

[1]) R. M. Bozorth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2232, 1922.
[2]) Vgl. auch die vorläufige Mitteilung in Naturwissenschaften **20**, 123, 1932.
[3]) A. J. Bradley, Phil. Mag. **47**, 657, 1924.

Tabelle 2. Wismut, Faserdiagramm (Fig. 8).

Durchmesser $2r$ der Interferenzringe	Intensität	Zugehöriger Netzebenenabstand $d = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$	hkl
7,8	sst	3,25	2 0 0
11,5	st	2,21	2 2 0 u. 2 $\bar{2}$ 0
13,0	s	1,95	3 $\bar{1}$ 1 u. $\bar{3}$ 1 1
14,0	mst	1,81	2 $\bar{2}$ 2
15,8	s	1,61	4 0 0, 3 3 1
17,6	ss	1,45	3 3 $\bar{1}$, 4 2 0
18,1	st	1,40	4 $\bar{2}$ 0
20,0	mst	1,27	4 $\bar{2}$ 2, 5 1 1, 4 2 2
21,0	s	1,21	5 3 1, 5 3 $\bar{1}$
23,1	s	1,10	6 2 2, 4 $\bar{4}$ 2
24,6	ms	1,03	6 $\bar{2}$ 0
25,5	ss	0,99	
26,9	s	0,94	

Um die Abhängigkeit der Regelung von der Beschaffenheit der Unterlage noch an anderem Material zu prüfen, habe ich auf ein dünnes Kollodiumhäutchen zunächst etwas Selen aufgedampft, das stark verbreiterte Interferenzringe lieferte (vgl. S. 588). Nach 2 Stunden war das Selen zu größeren Kristallen zusammengewachsen (vgl. S. 587, Tabelle); auf diese dünne Selenschicht wurde nun Wismut aufgedampft. Das Interferenzbild des Wismuts, das dann allein zum Vorschein kam (die Wismutschicht war beträchtlich dicker als die Selenschicht!), lieferte wieder die gleichen Netzebenenabstände wie früher; es zeigte aber nur eben noch eine Andeutung der oben erwähnten Faserstruktur. Aus diesem Beispiel wird klar ersichtlich, daß die Regelung stark vom Zustand der Unterlage abhängt; die günstigsten Bedingungen für eine vollkommene Orientierung liegen eben dann vor, wenn als Unterlage eine vollkommen ebene Fläche (z. B. die Netzebene eines Kollodium- oder Glimmerkristalls) zur Verfügung steht.

3. Gold (regulär flächenzentriert). Bei Gold wurde vorerst das Hauptaugenmerk auf die Untersuchung dünnster Schichten gelegt. Aus Versuchen an Goldschichten, die auf Glimmer aufgedampft wurden, haben Eisenhut und Kaupp[1]) den Schluß gezogen, daß bei dünnen Goldschichten von Anfang an so große Kristalle vorhanden sind, daß stets scharfe Interferenzen auftreten. Ich habe das Gold nicht auf Glimmer, sondern auf Kollodiumhäutchen verdampft; dadurch gelingt es, erheblich dünnere Goldschichten der Untersuchung zugänglich zu machen. Die dünnsten Schichten waren absolut farblos; selbst ein geübtes Auge konnte die

[1]) O. Eisenhut u. E. Kaupp, ZS. f. Elektrochem. **37**, 469, 1931.

Kollodiumhäutchen mit Goldschicht nicht mehr sicher von den Häutchen ohne Goldschicht unterscheiden. Die Messung der Lichtdurchlässigkeit mit Hilfe einer Kaliumphotozelle ergab, daß höchstens etwa 2% des auffallenden Lichtes von den dünnsten verwendeten Goldschichten absorbiert bzw. zerstreut wurden.

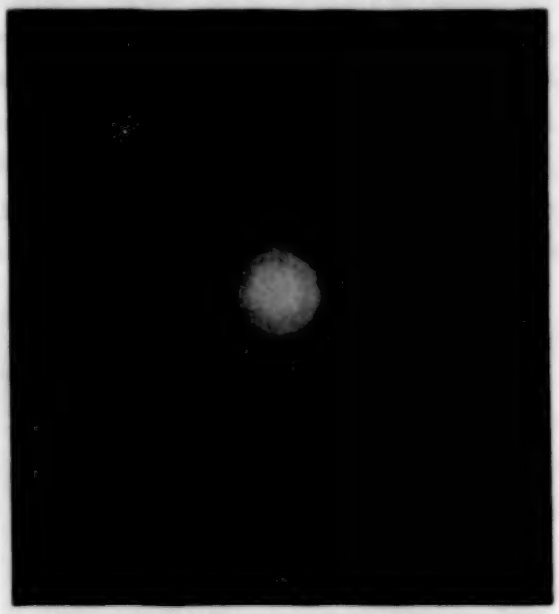


Fig. 9. Extrem dünne (kolloidale) Goldschicht auf Kollodium.

Das Gold wurde stets verhältnismäßig rasch, nämlich im Verlauf von etwa 10 bis 30 sec, aufgedampft; trotzdem habe ich auch noch bei relativ großen Schichtdicken, z. B. solchen, die blaues Licht nur noch zu etwa 60% hindurchließen[1]), stets merklich *verbreiterte* Debye-Scherrer-Kreise bekommen (Fig. 10), aus denen man auf Korngrößen kleiner als 10^{-6} cm schließen muß. Bei den geringsten Schichtdicken war die Breite der Interferenzkreise so groß, daß die schwächeren Reflexionen, darunter diejenige an der Würfelebene (002), vollkommen verschwanden (Fig. 9) und zuletzt nur noch die Reflexion an der Oktaederebene (111) übrigblieb. Ich habe auf einer Anzahl von Aufnahmen der dünnsten Schichten den Durchmesser des (111)-Ringes ausgemessen, wobei ich jeweils den mittleren Durchmesser bestimmt habe, der praktisch mit dem Abstand der Schwerpunkte der Schwärzungsverteilung zusammenfiel. Das Resultat ist aus der Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3. Gold; extrem dünne (kolloidale) Schichten.

Aufnahme Nr.	Wellenlänge[2]) Å	Mittlerer Durchmesser von (111) mm	Daraus ermittelte Gitterkonstante $d_{111} = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$	Röntgenographisch bestimmte Gitterkonstante
835	0,0542	$2r = 11{,}6$	2,34	2,35
842	0,0551	11,8	2,33	2,35
858	0,0551	11,75	2,34	2,35
859	0,0551	11,8	2,33	2,35

[1]) Diese Durchlässigkeit entspricht einer Dicke von etwa $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm.

[2]) Die Wellenlänge wurde aus Steinsalzaufnahmen ermittelt, die unter den gleichen Versuchsbedingungen gemacht waren (vgl. hierzu Ann. d. Phys. **11**, 750, 1931).

Die Atomabstände stimmen demnach in den kolloidalen Partikelchen dünnster Schichten mit denjenigen in größeren Kristallen auf weniger als 1% genau überein. Die kleine Abweichung der gefundenen Werte von dem röntgenographischen Wert scheint zwar reell zu sein; ich glaube aber, daß man sie statt auf eine Änderung der Gitterkonstante auf eine unsymmetrische Verbreiterung der Interferenzen zurückführen muß (vgl. S. 579).

Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Schärfe der Interferenzen zu, genau so, wie wir es schon beim CdJ_2 gefunden hatten. Die spontane Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ist hier freilich viel kleiner; sie kann aber, ebenso wie beim CdJ_2, durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß man durch besonders rasches Aufdampfen einer relativ dicken Goldschicht auch den den Fig. 6 und 7 entsprechenden Fall erhalten kann, der ja gewissermaßen den Übergang von der geregelten polykristallinen Schicht zum Einkristall darstellt. Diese Übergangsform ist an mechanisch bearbeiteten Metallfolien schon von anderen Autoren [zuerst von G. P. Thomson[1]) an Aluminiumfolien, ferner von E. Taylor Jones[2]) an Goldfolien] beobachtet worden. Man kann sie, wie von J. J. Trillat und Th. v. Hirsch[3]) festgestellt worden ist, besonders leicht bei der Durchmusterung von gewöhnlichem Blattgold bzw. -platin vor dem Leuchtschirm erhalten[4]). Aber auch ganz ohne mechanische Bearbeitung ist gelegentlich schon eine Kombination

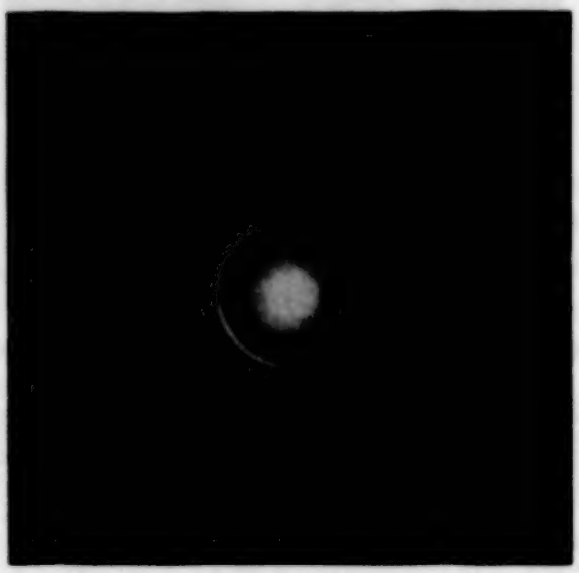


Fig. 10. $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm dicke Goldschicht (Ringverbreiterung trotz relativ großer Dicke).

[1]) G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 651, 1928; Wave Mechanics of Free Electrons, London 1930, S. 66.

[2]) E. Taylor Jones, Phil. Mag. **12**, 641, 1931.

[3]) J. J. Trillat u. Th. v. Hirsch, C. R. **193**, 649, 1931; **194**, 72, 1932; ZS. f. Phys. 1932 (im Druck).

[4]) Zwei vom Verfasser in dieser Weise erhaltene Aufnahmen sind in Naturwissensch. **20**, 123, 1932 abgebildet.

dieser Übergangsform mit einem gewöhnlichen Pulverdiagramm beobachtet worden, und zwar an einem auf Steinsalz rasch aufgedampften Silberhäutchen[1]).

4. Silber (regulär flächenzentriert). Die Versuche mit auf Kollodium aufgedampften dünnen Silberschichten ergaben dasselbe Resultat wie diejenigen mit Gold: bei den geringsten Dicken stark verbreiterte Ringe; mit zunehmender Dicke zunehmende Schärfe der Ringe. Für die Gitterkonstante der kolloidalen Partikel in den dünnsten Schichten ergab sich ebenso wie beim Gold ein etwas kleinerer Wert (nämlich 4,04) wie in dicken Schichten (4,06); für diese geringe Abweichung gilt aber wahrscheinlich dasselbe wie beim Gold (S. 586).

5. Thallium (regulär flächenzentriert) wurde ebenfalls im Vakuum aufgedampft und ergab auch bei relativ dicken Schichten noch stark verbreiterte Interferenzringe. Erst als die Schichtdicke so weit gesteigert wurde, daß die Schicht gerade noch genügend durchlässig war, erschienen die Reflexionen 111 und 200 teilweise aufgelöst, und 220 und 113 als einigermaßen scharfe Ringe.

6. Blei (regulär flächenzentriert) mußte in der Interferenzapparatur im Hochvakuum aufgedampft werden und lieferte in dünnen Schichten verbreiterte, in dickeren Schichten scharfe Debye-Scherrer-Kreise. Dünne Bleischichten gaben schon nach kurzem Luftzutritt stark veränderte Interferenzbilder; vermutlich infolge von Oxydbildung.

Tabelle 4.

Se, *2 Stunden nach dem Aufdampfen*
(monokline Modifikation?).

Durchmesser $2r$ des Debye-Scherrer-Kreises mm	Intensität	Zugehöriger Netzebenenabstand $d = \frac{\lambda \cdot 500}{2r}$
5,7?	sss	4,78
6,5	ss	4,18
7,9	sst	3,44
12,9	st	2,11
15,1	mst	1,80
15,6?	ss	1,74
18,3	s	1,49
19,8	ms	1,38
22,2	ms	1,22
23,5	s	1,16

[1]) H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 744, 1930 (Fig. 3). Bisher ist allerdings eine abweichende Deutung dieser Aufnahme gegeben worden: „Faserstruktur mit der 110-Ebene parallel zur Filmebene"; diese Deutung läßt sich aber meines Erachtens nicht aufrechterhalten.

7. Selen lieferte unmittelbar nach dem Aufdampfen auch in relativ dicken, stark rot gefärbten Schichten einige wenige, stark verbreiterte Interferenzringe. Nachdem eine solche Schicht etwa 2 Stunden unter Vorvakuumdruck gestanden hatte, waren die Kristalle soweit gewachsen, daß eine große Zahl von scharfen Ringen erschien, die vermutlich der monoklinen Modifikation des Selens zugeschrieben werden muß. Die Auswertung einer Aufnahme mit $\lambda = 0{,}0544$ Å ergab das in Tabelle 4 zusammengestellte Resultat.

8. Antimon (rhomboedrisch wie Wismut) gab in einer gut durchsichtigen Schicht ebenfalls stark verbreiterte Interferenzringe (Fig. 11), deren mittlerer Durchmesser etwas kleinere Werte für die Netzebenenabstände lieferte als die röntgenographischen Werte; eine Faserstruktur trat hier ebensowenig auf wie in allen anderen Fällen, in denen stark verbreiterte Interferenzringe beobachtet wurden.

9. Tellur (rhomboedrisch) wurde ebenfalls im Hochvakuum verdampft. Bei rascher Verdampfung wurden an dicken Schichten scharfe Interferenzen mit deutlicher Faserstruktur erhalten. Die Auswertung einer der Aufnahmen (Fig. 12) ist aus der Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5.

Tellur, rasch verdampft.

Durchmesser $2r$ des Debye-Scherrer-Kreises mm	Intensität	Netzebenenabstand $d = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$	$h\,k\,l$	Röntgenographisch bestimmter Netzebenenabstand
6,9	m s	3,84	$1\,0\,\bar{1}\,0$	3,85
8,35	st	3,18	$1\,0\,\bar{1}\,1$	3,22
11,55	m st	2,29	$1\,0\,\bar{1}\,2$	2,34
11,8	s s	2,24	$1\,1\,\bar{2}\,0$	2,22
12,8	s	2,07	$1\,1\,\bar{2}\,1$	2,08
13,75	m st	1,92	$0\,0\,0\,3$	1,97
			$2\,0\,2\,0$	—
14,7	s	1,80	$2\,0\,\bar{2}\,1$	1,83
15,4	s	1,72	$1\,1\,\bar{2}\,2$	1,78
			$1\,0\,1\,3$	1,75
16,8	s	1,58	$2\,0\,\bar{2}\,2$	1,61
18,3	s	1,45	$1\,1\,\bar{2}\,3$	1,47
			$2\,1\,\bar{3}\,0$	1,45
19,6	s	1,35	$1\,0\,\bar{1}\,4$	1,38
			$2\,0\,\bar{2}\,3$	1,38

Die Netzebenenabstände stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den röntgenographisch ermittelten [1]) überein. Die Reflexion mit dem Netzebenenabstand 1,92 tritt nur in Form von Sektoren in der Drehachse auf; die entsprechende Netzebene muß senkrecht zur Schichtebene liegen. Wenn wir annehmen, daß wir es mit der Reflexion 0003 zu tun haben, folgt daraus, daß die hexagonale Achse (das ist die räumliche Diagonale des Rhomboeders) parallel zur Schichtebene liegt.

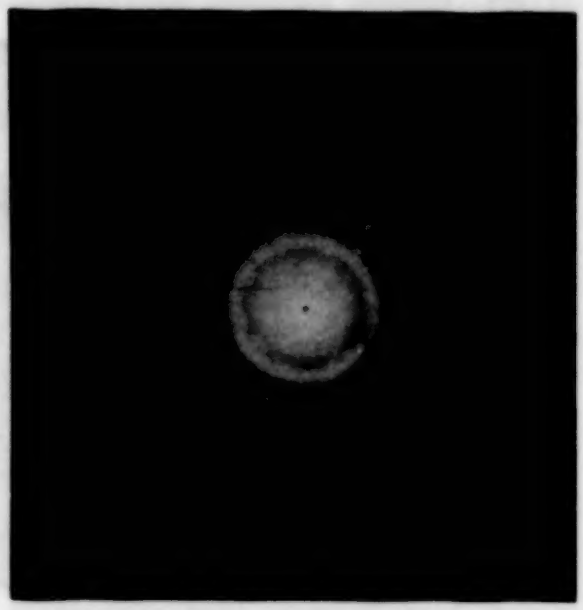


Fig. 11. Antimon in kolloidaler Form.

Bei langsamerem Aufdampfen dagegen traten nur drei stark verbreiterte Ringe auf, deren Schwerpunkt einem Netzebenenabstand von 3,3 bis 3,4 bzw. 2,0 bis 2,1 bzw. 1,2 bis 1,3 Å entsprach. Diese Abstände lassen sich nur schwer den an größeren Kristalliten auftretenden Netzebenenabständen zuordnen; man muß deshalb an die Möglichkeit einer Strukturänderung denken. Die Ringe blieben in diesem Falle auch dann stark verbreitert, wenn die langsame Verdampfung so lange fortgesetzt wurde, bis die Interferenzen wegen der zu großen Schichtdicke ganz verschwanden. Die verwendeten Verdampfungszeiten lagen bei 30 Sekunden bis maximal 2 Minuten.

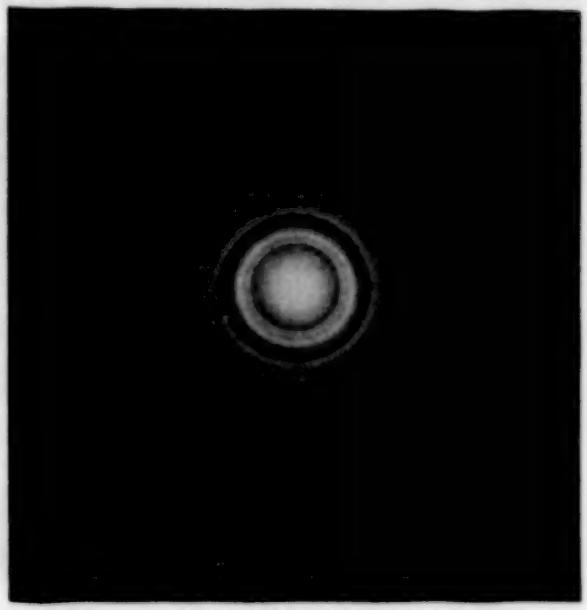


Fig. 12. Tellur, rasch verdampft.
Faserachse 50° gegen den Strahl geneigt.

[1]) A. J. Bradley, Phil. Mag. 48, 477, 1924.

10. Einige Versuche wurden mit *Arsen* gemacht; es gelang aber nicht, von dem im Hochvakuum verdampften Arsen eine genügende Menge bei Zimmertemperatur auf dem Kollodiumhäutchen zu kondensieren. Offenbar werden die auftreffenden As-Moleküle in der weitaus überwiegenden Mehrzahl von dem auf Zimmertemperatur befindlichen Häutchen reflektiert und abgepumpt.

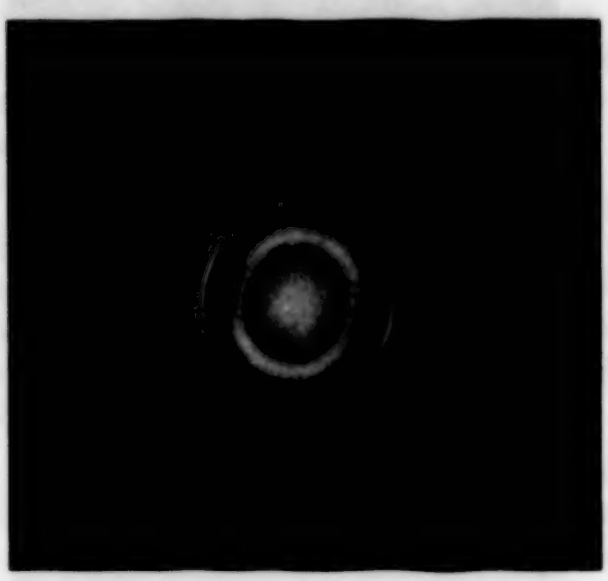


Fig. 13. $CdCl_2$. Faserachse 55° gegen den Strahl geneigt.

11. Cadmiumchlorid (rhomboedrisches Schichtengitter)[1]) wurde sowohl bei Atmosphärendruck aufsublimiert wie im Vakuum verdampft. In beiden Fällen ergab sich eine Faserstruktur (vgl. Fig. 13), die derjenigen von Cadmiumjodid (Nr. 1) entspricht. Die Molekülschicht des Gitters liegt parallel zur Unterlage. Bei Neigung des Häutchens erhält man, wie beim CdJ_2, ellipsenähnliche Figuren (vgl. S. 596). Die gemessenen Netzebenenabstände stimmen mit den röntgenographisch ermittelten überein.

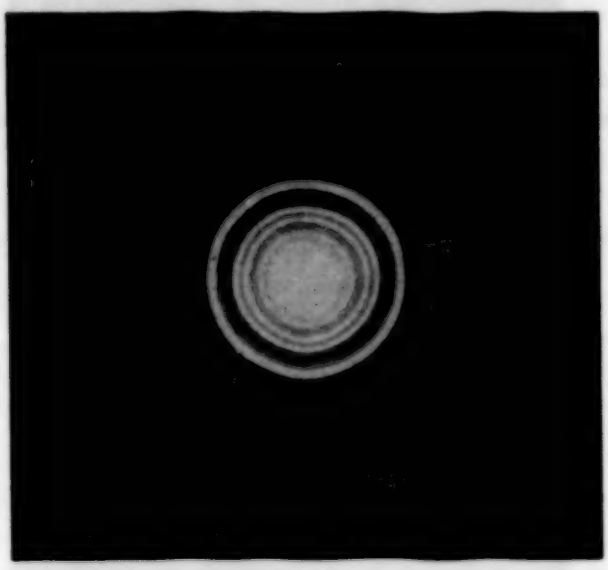


Fig. 14. Hg_2Cl_2. Faserachse || zum Strahl.

12. Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 (tetragonal) wurde ebenfalls sowohl bei Atmosphärendruck wie im Vakuum verdampft. Es lieferte ein linienreiches Debye-Scherrerdiagramm (Fig. 14), das sich aber bei Neigung des Häutchens als ausgesprochenes Faserdiagramm (Fig. 15) entpuppt. Die Regelung ist insofern interessant, als hier nicht eine kristallographische

[1]) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 709, 1929.

Ebene parallel zur Unterlage orientiert ist, wie in den bisherigen Fällen (außer vielleicht beim Te!), sondern eine kristallographische Achse, nämlich die tetragonale Achse des Gitters. Dies äußert sich darin, daß in der Interferenzaufnahme der gegen die Strahlrichtung geneigten Schicht (Fig. 15) der 020-Ring (zweiter Ring von innen!) ringsherum eine gleichmäßige Intensitätsverteilung zeigt, während der 004-Ring (dritter Ring von innen!) in der Drehachse die auf die Faserstruktur hinweisenden typischen Verstärkungen zeigt. Die auf S. 594 skizzierte Theorie der Regelung läßt sich leicht auf diesen Fall verallgemeinern.

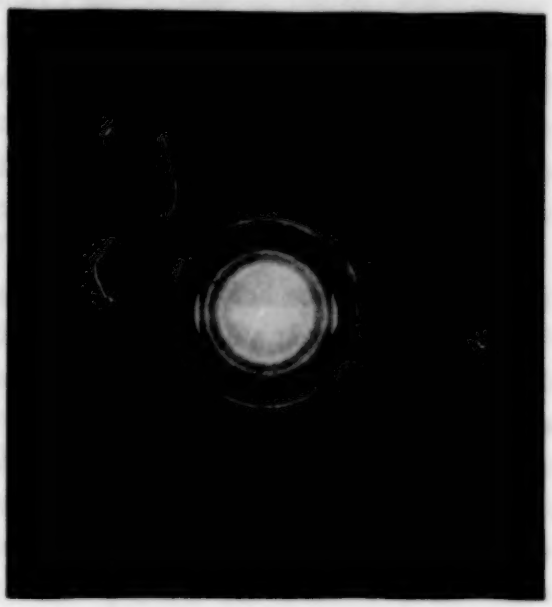


Fig. 15. Hg_2Cl_2. Faserachse 45° gegen den Strahl geneigt.

Übrigens kann man durch vorsichtiges Aufdampfen auch hier erreichen, daß der normale Fall der Regelung, Parallelität einer kristallographischen Fläche (100) mit der Unterlage, eintritt. Die Ausmessung der Aufnahmen (Tabelle 6) lieferte Überein-

Tabelle 6. Kalomel, Hg_2Cl_2 (tetragonal).

Durchmesser $2r$ der Interferenzringe mm	Intensität	Netzebenenabstand $d = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$	$h\,k\,l$	Röntgenographisch bestimmter Netzebenenabstand
4,4	s	5,43	0 0 2	nicht beobachtet
5,8	mst	4,12	1 1 1	4,13
7,6	st	3,14	2 0 0	3,16
8,8	sst	2,71	0 0 4	2,71
10,7	s	2,23	2 2 0	2,22
11,7	st	2,04	2 0 4	2,06
12,3	st	1,94	1 1 5	1,95
13,9	mst	1,72	2 2 4	1,72
15,4	s	1,55	4 0 0	1,58
16,3	mst	1,46	3 1 5	1,47
17,0	ss	1,40	4 2 0	1,41
17,7	mst	1,35	4 0 4	1,36
19,4	mst	1,23	4 2 4	1,25
20,7	mst	1,15	1 1 9	1,16
22,3	s	1,07	5 1 5	1,08
23,5	s	1,02	3 1 9	1,03
24,7	s	0,97		
25,7	ss	0,93		
usw.				

stimmung mit den röntgenographischen Messungen[1]); bemerkenswert ist aber, daß im Elektroneninterferenzbild die 002-Reflexion auftritt, die mit Röntgeninterferenzen nicht beobachtet wurde. Der Grund liegt — ähnlich wie bei der 111-Reflexion von NaF —[2]) im Unterschied des Atomformfaktors für Röntgen- und Elektronenstrahlen.

13. Im Vakuum verdampft wurden noch Zinkchlorid und Bleichlorid. $ZnCl_2$ gab ähnlich wie frisch aufgedampftes CdJ_2 verbreiterte Interferenzringe, die aber nicht näher untersucht wurden. Die (ebenfalls nicht durchgerechnete) Aufnahme von $PbCl_2$ ergab zahlreiche scharfe Ringe mit „körniger" Struktur, die durch große Kristallite verursacht ist.

Weitere Verdampfungsversuche im Vakuum mit $HgBr_2$, HgJ_2 und Hg_2J_2 blieben ohne Erfolg, weil sich von diesen Substanzen bei Zimmertemperatur zu wenig auf dem Kollodiumhäutchen kondensierte. Dagegen führte die Sublimation bei Atmosphärendruck noch bei folgenden Substanzen zum Erfolg:

14. Senarmontit, Sb_2O_3 (kubisch). Der beim Erhitzen von Antimon mit der Gebläseflamme entweichende weiße Dampf von Sb_2O_3 wurde mit einem Kollodiumhäutchen so lange aufgefangen, bis auf dem Häutchen ein dicker weißer Niederschlag deutlich sichtbar war. Die Ausmessung der Aufnahme gab das in Tabelle 7 zusammengestellte Resultat.

Tabelle 7.
Senarmontit, Sb_2O_3, scharfe Interferenzen.

Durchmesser $2r$ der Interferenzringe mm	Intensität	Netzebenenabstand $d = \frac{500 \cdot \lambda}{2r}$ Å	$h\,k\,l$	Röntgenographisch[3]) bestimmter Netzebenenabstand
8,8	st	3,25	2 2 2	3,21
10,2	s	2,80	4 0 0	2,78
11,3	s	2,53	4 2 0	2,49
12,8	ss	2,24	4 2 2	2,27
13,5	ss	2,12	5 1 1	2,14
14,7	st	1,95	4 4 0	1,97
17,2	m st	1,66	5 3 3 u. a.	1,70
18,3	s	1,56	4 4 4	1,61

Die gemessenen Abstände stimmen mit denjenigen der letzten Spalte überein. Die Interferenzringe (vor allem 222, 400, 440, 444) zeigen die für Faserstruktur typischen Verstärkungen; aus der Lage der Verstärkungen scheint mir hervorzugehen, daß die 110-Ebene parallel zur Schichtebene

[1]) E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **36**, 859, 1926.
[2]) Vgl. Phys. ZS. **31**, 1025, 1930.
[3]) R. M. Bozorth, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1621, 1923.

liegt. Zur eindeutigen Festlegung bedarf es aber noch einer genaueren Durchrechnung.

15. Ammoniumchlorid (NH_4Cl; kubisch raumzentriert), bei Atmosphärendruck sublimiert, zeigte gelegentlich in dünnen Schichten eine schwache Faserstruktur mit der 111-Ebene parallel zur Unterlage.

16. Magnesiumoxyd (MgO; kubisch, NaCl-Struktur). Der beim Verbrennen von Mg entweichende weiße Dampf wurde auf dem Kollodiumhäutchen aufgefangen. Die Aufnahmen[1]) zeigten zum Teil eine beträchtliche Verbreiterung der Interferenzen. Dies ist der einzige Fall, bei dem an Schichten, die bei Atmosphärendruck aufgedampft waren, so kleine Kristallite auftraten, daß eine Ringverbreiterung beobachtet wurde.

17. HgJ_2, Hg_2J_2 (tetragonal) und $HgCl_2$ (rhombisch) gaben wieder ausgesprochene Faserstrukturen. Bei HgJ_2 und Hg_2J_2 lag die tetragonale Achse senkrecht zur Schichtebene; bei HgJ_2 wurde verschiedentlich ein Einkristall-Interferenzbild erhalten, das aus lauter gleichseitigen Dreiecken aufgebaut war. Ein Faserdiagramm von $HgCl_2$ ist schon in einer früheren Mitteilung[2]) reproduziert worden; seine Auswertung läßt darauf schließen, daß die 100-Ebene parallel zur Unterlage orientiert ist. Da sublimiertes Quecksilberchlorid in langen Nadeln parallel zur a-Achse kristallisiert, bedeutet dies offenbar, daß sich die Nadeln mit ihrer Achse senkrecht auf die Häutchenebene setzen.

18. Zum Schluß seien noch einige gelegentliche Versuche mit im Vakuum aufgedampftem Zink und Cadmium (hexagonal) erwähnt, bei denen zum Teil eine Ringverbreiterung, aber keine Faserstruktur gefunden wurde. Keine Faserstruktur wurde ferner gefunden an MoO_3[3]), das beim Erhitzen von NH_4MoO_4 unter Luftzutritt als weißer Rauch entweicht und auf einem Kollodiumhäutchen aufgefangen wurde.

Zur Auswertung der Faserdiagramme. Wenn man in der normalen Anordnung — Durchstrahlung senkrecht zur Ebene der untersuchten Schicht — eine Interferenzaufnahme von einer geregelten Schicht macht, dann liegt die Normale zu der bevorzugten Netzebene, das ist die Faserachse, parallel zum Strahl. Wegen der sehr kleinen Reflexionswinkel bedeutet dies aber, daß alle Ebenen derjenigen Zone, für die die Faserachse Zonenachse ist, sich in Reflexionsstellung befinden. Bei regelloser Verteilung der Kristallite um die Faserachse herum zeigt dann das Interferenzbild auf einer senkrecht zum Strahlengang angebrachten photographischen Platte eine Anzahl von konzentrischen Kreisen mit gleichmäßiger Intensitätsverteilung (s. Fig. 3, 14), so daß man bei ober-

[1]) Eine dieser Aufnahmen ist bereits in einer früheren Mitteilung (Phys. ZS. **31**, 1026, 1930, Fig. 2) reproduziert worden.

[2]) Phys. ZS. **31**, 1026, 1930, Fig. 3 u. 4.

[3]) N. Wooster, ZS. f. Krist. **80**, 504, 1931.

flächlicher Betrachtung gar nichts von einer Faserstruktur bemerkt. Erst wenn man die Schichtebene um einen gewissen Winkel gegen die Normalebene zur Strahlrichtung neigt, erhält man ein typisches „Faserdiagramm" (s. Fig. 5, 13, 15).

Es entsteht nun die Aufgabe, aus den Interferenzbildern diejenige kristallographische Richtung zu ermitteln, die sich in die bevorzugte Richtung senkrecht zur Schichtebene einstellt. Wir wollen zunächst voraussetzen, daß die Struktur des betreffenden Kristalls schon bekannt ist und daß man infolgedessen ohne weiteres die Indizierung des Interferenzbildes angeben kann. Bei senkrechter Durchstrahlung würde man dann diejenige Zone zu ermitteln haben, zu der die mit auffallend großer Intensität reflektierenden Netzebenen gehören. (Außer den zu der bevorzugten Zone gehörenden Ebenen reflektieren nämlich wegen der Streuung der Orientierung um die Vorzugsrichtung und wegen der großen Winkelbreite der Reflexion noch andere Netzebenen, allerdings mit geringerer Intensität.) Zur Festlegung der Zonenachse $\mathfrak{h}^*$ genügt bereits die sichere Kenntnis von zwei der Zone angehörenden Ebenen. Sind nämlich

$$\mathfrak{h} = h_1\mathfrak{b}_1 + h_2\mathfrak{b}_2 + h_3\mathfrak{b}_3$$

und

$$\mathfrak{h}' = h'_1\mathfrak{b}_1 + h'_2\mathfrak{b}_2 + h'_3\mathfrak{b}_3$$

die auf den betreffenden Ebenen (Millersche Indizes: h_1, h_2, h_3 bzw. h'_1, h'_2, h'_3) senkrecht stehenden Vektoren, dann ist

$$\begin{aligned}\mathfrak{h}^* = [\mathfrak{h}\mathfrak{h}'] = {} & [\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2](h_1h'_2 - h_2h'_1) \\ & + [\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3](h_2h'_3 - h_3h'_2) \\ & + [\mathfrak{b}_3\mathfrak{b}_1](h_3h'_1 - h_1h'_3)\end{aligned}$$

die Gleichung der Zonenachse.

In der Praxis wird eine Festlegung der Faserachse auf diesem Wege aber nur in den Fällen möglich sein, in denen die Orientierung der Kristalle eine vollständige ist. In den meisten Fällen ist zur Klarlegung der Verhältnisse eine Aufnahme mit geneigter Kristallschicht notwendig. Dreht man das Kristallpräparat durch einen gewissen Winkel δ um eine senkrecht zur Strahlrichtung $\mathfrak{s}_0$ liegende Achse $\mathfrak{d}$, so bleiben, wie leicht einzusehen ist, von den zu $\mathfrak{h}^*$ parallelen Ebenen nur noch diejenigen in Reflexionsstellung, die senkrecht zur Drehachse $\mathfrak{d}$ liegen; die übrigen werden aus der Reflexionsstellung mehr oder weniger herausgedreht.

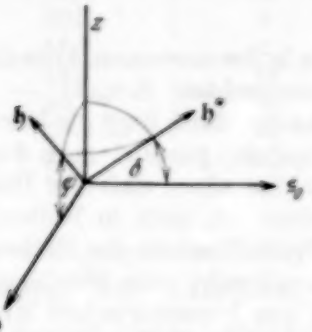


Fig. 16. Zur Berechnung der Faserdiagramme.

Infolgedessen erscheint auf der zu $\mathfrak{s}_0$ senkrechten photographischen Platte eine Schwärzung nur noch in demjenigen Azimut, das durch die Drehachse $\mathfrak{d}$ bestimmt ist; der restliche Teil des zugehörigen Debye-Scherrer-Kreises verschwindet bzw. wird geschwächt. Dafür treten aber in anderen Azimuten neue Interferenzmaxima auf; diese entsprechen der Reflexion an solchen Netzebenen, welche gerade durch die Drehung δ erst in Reflexionsstellung gebracht worden sind. Zwischen dem Azimutwinkel φ, der in der zu $\mathfrak{s}_0$ senkrechten Ebene von der Drehachse $\mathfrak{d}$ aus gemessen werden möge, und dem Drehwinkel δ bzw. den Indizes der reflektierenden Netzebene besteht nun ein bestimmter Zusammenhang, der sich in unserem Falle der extrem kurzen Wellenlängen leicht übersehen läßt. In einem rechtwinkligen Achsenkreuz legen wir (Fig. 16) die Drehachse $\mathfrak{d}$ in die x-Richtung

und die Strahlrichtung $\mathfrak{s}_0$ in die y-Richtung. Bei einer Drehung um $\mathfrak{d}$ bleibt dann die ursprünglich zu $\mathfrak{s}_0$ parallele Faserachse $\mathfrak{h}^*$ stets in der yz-Ebene; nach der Drehung um den Winkel δ hat demnach $\mathfrak{h}^*$ die in die Figur eingezeichnete Lage. Andererseits möge irgendeine Netzebene $h_1 h_2 h_3$ unter dem Azimut φ reflektieren; da wir wegen des sehr kleinen Reflexionswinkels mit ausreichender Genauigkeit die reflektierende Ebene als parallel zur Strahlrichtung $\mathfrak{s}_0$ annehmen können, liegt der auf dieser Ebene senkrechte Vektor

$$\mathfrak{h} = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$$

in der xz-Ebene unserer Figur. Da ferner der reflektierte Strahl in der zur reflektierenden Netzebene senkrechten Ebene liegt, bestimmt der Vektor $\mathfrak{h}$ auch das Azimut φ der Reflexion, das von $\mathfrak{d}$ aus gemessen wird (s. Fig. 16). Schlägt man jetzt um den Anfangspunkt die Einheitskugel, so erhält man ein rechtwinkliges sphärisches Dreieck mit den Katheten $\pi/2 - \varphi$ und $\pi/2 - \delta$ und der Hypothenuse ϑ ($\measuredangle$ zwischen $\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{h}^*$). Wir bekommen daher:

$$\cos\vartheta = \cos(\pi/2 - \varphi) \cdot \cos(\pi/2 - \delta)$$

oder

$$\underline{\underline{\cos\vartheta = \sin\varphi \cdot \sin\delta.}}$$

Mit Hilfe dieser einfachen Beziehung können wir also bei vorgegebenem Drehwinkel δ für jedes aus der Interferenzaufnahme abgelesene Azimut φ den zugehörigen Winkel $\mathfrak{h}$ gegen $\mathfrak{h}^*$, d. h. den Winkel zwischen reflektierender Netzebene und der Ebene der Kristallschicht, ermitteln. Für diesen Winkel besteht außerdem die kristallographisch-geometrische Beziehung

$$\cos\vartheta = \cos(\mathfrak{h}\,\mathfrak{h}^*) = \frac{(\mathfrak{h}\,\mathfrak{h}^*)}{|\mathfrak{h}|\,|\mathfrak{h}^*|} = \frac{i,k\sum_1^3 h_i h_k^* (b_i b_k)}{\sqrt{\sum h_i h_k (b_i b_k)} \cdot \sqrt{\sum h_i^* h_k^* (b_i b_k)}},$$

welche für kubische Kristalle übergeht in:

$$\cos\vartheta = \frac{i\sum_1^3 h_i h_i^*}{\sqrt{\sum h^2} \cdot \sqrt{\sum h^{*2}}}.$$

In der Praxis erhält man meist eine von Null verschiedene Interferenzintensität nicht nur in einem bestimmten Azimut φ, sondern in einem ganzen Winkel*bereich*, und zwar aus den beiden früher schon erwähnten Gründen:

1. Die Orientierung der bevorzugten Netzebene parallel zur Unterlage weist stets eine mehr oder weniger große Streuung auf.

2. Bei sehr geringer Schichtdicke besitzt der Winkelbereich der Braggschen Reflexion eine beträchtliche Breite.

Man hat also nicht einzelne Interferenzpunkte, sondern mehr oder weniger lange Kreisbogen zu erwarten, deren Intensitäts*schwerpunkt* durch die oben abgeleitete Sinusbedingung bestimmt wird.

Größe und Form der Kristallite. Aus der Schärfe der Interferenzmaxima kann man nach der bei Röntgeninterferenzen bekannten Schlußweise eine untere Grenze für die Größe der Kristallite angeben. Dabei ist aber zu beachten, daß man aus normalen Aufnahmen von Kristallschichten mit Regelung (z. B. Fig. 3) nur auf die Dimensionen der Kristallkörner in der *Schichtebene*, aber nicht senkrecht dazu schließen kann; denn auch eine Kristallschicht, die nur vier bis fünf Atomabstände dick ist, liefert noch außerordentlich scharfe Debye-Scherrer-Kreise, wenn ihre Einzelkristallite eine genügend große Flächenaus-

dehnung haben und nicht über ein gewisses Maß hinaus gegen die Schicht geneigt sind (Fig. 4). Aufschluß über die Ausdehnung der Kristallite in der Richtung senkrecht zur Schicht kann man auch erst wieder erhalten, wenn man das Interferenzbild bei geneigter Schicht untersucht. Ist die Größe der Kristallite nach den drei Dimensionen annähernd gleich, dann ändert sich auch die Schärfe der Interferenzringe nach der Neigung nicht wesentlich (vgl. Fig. 8 und 15). Haben wir aber Kristallite, die die Form sehr dünner Blättchen haben, so ändert sich das Interferenzbild vollkommen (Fig. 5); die stärksten Debye-Scherrer-Kreise gehen dann in ellipsenähnliche Kurven über, deren Exzentrizität um so größer wird, je stärker man die Kristallschicht gegen die Strahlrichtung neigt. Die Entstehung dieser „Debye-Scherrer-Ellipsen" kann man sich anschaulich folgendermaßen klarmachen: Stellt man ein Flächengitter senkrecht zum Strahl, und läßt es um seine Normale rotieren, so beschreibt jeder einzelne Interferenzpunkt einen Kreis und man erhält das Interferenzbild Fig. 3. Neigt man jetzt das Flächengitter um einen gewissen Winkel gegen die Strahlrichtung und läßt es dann wieder um seine Normale rotieren, so beschreibt jetzt jeder Interferenzpunkt auf der photographischen Platte eine ellipsenähnliche Kurve. [Die Gleichung der Kurve ist in Polarkoordinaten r, φ gegeben durch:

$$r = \frac{r_0}{\cos(\delta \cdot \varphi)},$$

wobei δ in Bruchteilen von $\pi/2$ zu rechnen und φ so von der Neigungsachse (b!) aus zu messen ist, daß $\pi/2 > \varphi > -\pi/2$].

Herrn Geheimrat Sommerfeld, in dessen Institut ich die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt habe, möchte ich auch bei dieser Gelegenheit wieder herzlich danken. Ebenso danke ich der Rockefeller-Stiftung, die durch die Bereitstellung von besonderen Mitteln die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht hat.

München, 15. März 1932.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1932.)

Die lichtelektrischen Ströme von Cu_2O-Sperrschicht-Hinterwandzellen und von Bleiglanz-Einkristallen nehmen in magnetischen Feldern proportional mit dem Quadrat der Feldstärke ab. Die Abnahme $\Delta J/J$ ist bei -180^0 C kleiner als bei Zimmertemperatur. Sie ist am größten, wenn die Sperrschichtfläche parallel zu den Feldlinien steht. In Bleiglanz werden die Photoelektronen zu einem Bruchteil bevorzugt in der Ebene des elektrischen Lichtvektors ausgelöst. Die Stromabnahme ist unabhängig von der Wellenlänge des auffallenden Lichtes. Bei einem Vergleich des Koeffizienten A der Widerstandszunahme $\Delta W/W = A H^2$ der Photoelektronen mit dem entsprechenden Koeffizienten eines Leitungsstromes wird Übereinstimmung in den Werten bis auf 10% gefunden. Photoelektronen und Leitungselektronen folgen also dem gleichen Fortbewegungsmechanismus.

Kürzlich habe ich über eine Änderung des Photostromes durch Magnetfelder (WÄM) an einer käuflichen Cu_2O-Vorderwandzelle berichtet[1]). Da die Zelle nicht nachwirkungsfrei arbeitete, gestatteten die mit ihr durchgeführten Versuche nur eine qualitative Sicherstellung der WÄM. Zur Feststellung der Gesetzmäßigkeiten der WÄM habe ich daher die weiteren Versuche mit selbsthergestellten Cu_2O-Hinterwandzellen und mit Bleiglanz-Kristallzellen durchgeführt. Untersucht wurde vor allem die Abhängigkeit der WÄM 1. von der Feldstärke, 2. von der Richtung der Feldlinien und des Lichtstrahls zur Zellenfläche, 3. vom Lichtvektor, 4. von der Wellenlänge, 5. von der Temperatur. An der Bleiglanzzelle habe ich die Frage geprüft, ob der Koeffizient der WÄM derselbe ist wie der Koeffizient der Widerstandsänderung eines Leitungsstromes im Magnetfeld.

Die verwendete Schaltung ist in Fig. 1 dargestellt. Der Schalter S dient zur Abschaltung des Galvanometers G_1, wenn der Strom des Magneten angeschaltet wird. Die Feldstärke H des Edelmannschen Elektromagneten wurde mit einer Wismutspirale von Hartmann & Braun gemessen. Zur Fixierung des Polabstandes werden in allen Versuchen zwischen die Magnetspulen Holzklötze fest eingespannt.

[1]) E. Rupp, Naturwissenschaften **20**, 253, 1932.

Der lichtelektrische Strom im Galvanometer G_1 wird kompensiert im Falle $H = 0$. Wird das Magnetfeld angelegt, so zeigt G_1 den Ausschlag ΔJ. Der lichtelektrische Strom J wird im Galvanometer G_2 bei abgeschaltetem Akkumulator E und kurzgeschlossenem Galvanometer G_1 gemessen. Zwischen der Widerstandsänderung $\Delta W/W$ und der Änderung des lichtelektrischen Stromes $\Delta J/J$ besteht nach dem Ohmschen Gesetz (d. h. bei kleinen $\Delta J/J$) die Beziehung

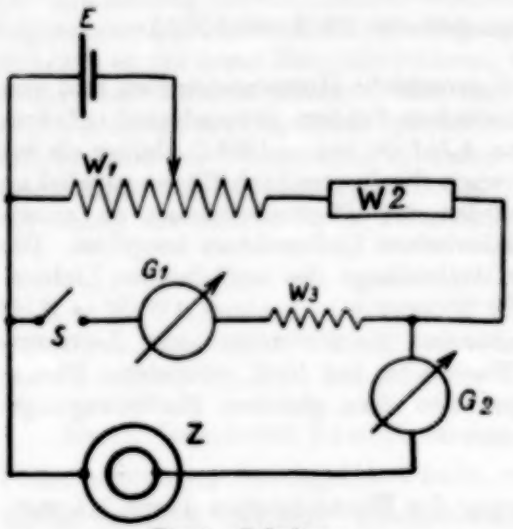


Fig. 1. Schaltung.
E = 2 V-Akkumulator.
W_1 = Widerstand bis 10 000 Ω.
W_2 = „ „ 200 000 Ω.
W_3 = Schutzwiderstand.
G_1 = Galvanometer 55 Ω, $5{,}4 \cdot 10^{-9}$ A.
G_2 = Galvanometer 152 Ω, $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ A.

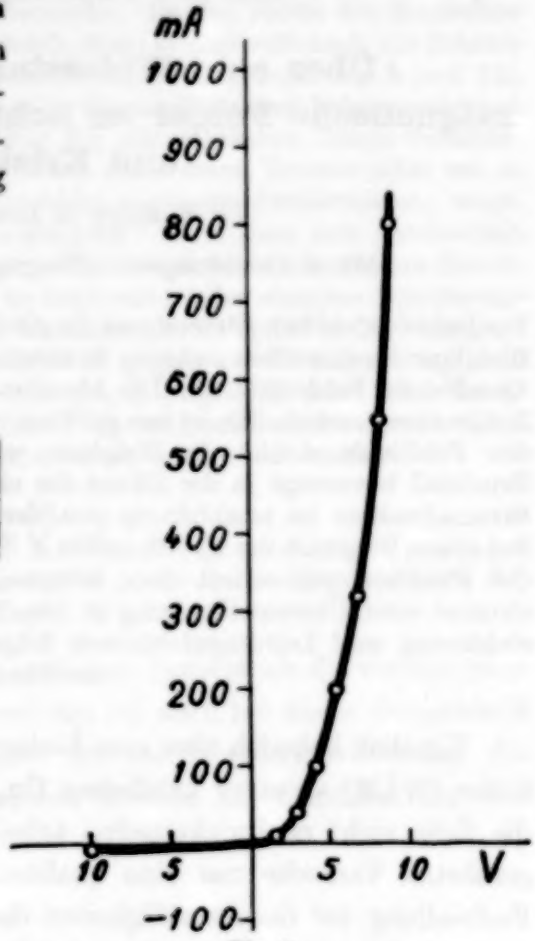


Fig. 2.
Gleichrichtercharakteristik der Cu_2O-Zelle.

$$\frac{\Delta W}{W} = -\frac{\Delta J}{J}\left(1 + \frac{W_a}{W}\right), \tag{1}$$

worin W_a der äußere und W der Zellenwiderstand sind.

A. Versuche mit der Cu_2O-Hinterwandzelle.

1. Elektrische Eigenschaften. Die dünnen Cu_2O-Schichten wurden nach den für Trockengleichrichter üblichen Verfahren hergestellt. Als Elektrode auf dem Kupferoxydul diente ein elektrolytisch niedergeschlagenes Kupfernetz. Die Fläche der Zelle war etwa 1 cm². Zur Orientierung über die elektrischen Eigenschaften der meistens verwendeten Zelle 2 ist in Fig. 2

die Gleichrichtercharakteristik wiedergegeben. Der Widerstand dieser Zelle betrug (bei 4 Volt Spannung an der Meßbrücke)

bei 20° C 42 Ω in Durchlaßrichtung, 360 Ω in Sperrichtung,
bei $-180°$ C $> 50000\,\Omega$ in Durchlaßrichtung, $> 50000\,\Omega$ in Sperrrichtung.

Der Widerstand ist also bei $-180°$ C über 1000mal größer als bei Zimmertemperatur.

Wird die Cu_2O-Fläche erhitzt (z. B. durch Berühren mit einem heißen Metallstab), so fließen Elektronen aus dem Mutterkupfer in das Cu_2O. Diese Stromrichtung des Vorderwandthermoeffektes wird in Fig. 3 mit der des Hinterwandphotoeffektes verglichen.

Der Halleffekt von reinem Kupferoxydul ist von O. v. Auwers[1]) sehr groß (im Minimum so groß wie von Wismut) gefunden worden. Hingegen war die Widerstandsänderung des Leitungsstromes kleiner als 1%. Ein Einfluß von Licht auf den Halleffekt war nicht festzustellen. Während die Kupferoxydulschicht die bekannte große Widerstandsänderung bei Belichtung zeigte, war ein Magnetfeld ohne Einfluß auf diese Widerstandsänderung. Die hier an der Sperrschicht gefundene WÄM hat also v. Auwers an reinem Oxydul vergebens gesucht. Es ist wahrscheinlich, daß hierfür neben der verschiedenen kristallinen Beschaffenheit und der Leitfähigkeit der Schichten auch die abweichende Versuchsmethode verantwortlich ist. Auch hier konnte an verwachsenen Bleiglanzstücken keine WÄM gefunden werden im Gegensatz zu guten Kristallen (siehe B. 3).

2. *Optische Eigenschaften.* Der lichtelektrische Strom J stellt sich ohne merkliche Trägheit ein. Die spektrale Empfindlichkeit ist ähnlich der von B. Lange[2]) angegebenen. So beträgt J (Zelle 2)

für 576 mμ	47	Skt.
„ 546 „	36	„
„ 435 „	0,5	„

3. *Gesetz der WÄM.* Die Widerstandsänderung eines Metalls im Magnetfeld ist für kleinere Feldstärken H proportional H^2

$$\frac{\Delta W}{W} = A H^2. \tag{2}$$

---

[1]) O. v. Auwers, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzern **9** [2], 294, 1930. Eine Zusammenstellung von elektrischen und Wärmedaten an Cu_2O gibt auch W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930.

[2]) B. Lange, Naturwissenschaften **19**, 525, 1931.

Dieses Gesetz konnte auch für die WÄM gefunden werden[1]), wie die Tabelle 1 und die Fig. 3 zeigen. Es gilt sowohl für die Abnahme des lichtelektrischen Stromes $\Delta J/J$ wie für die Widerstandszunahme $\Delta W/W$. Hierbei ist $\Delta W/W$ nach der Gleichung (1) berechnet mit $W_a = 55\,\Omega$.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Änderung des Photostromes $\Delta J/J$ und des Widerstandes $\Delta W/W$ von einem Magnetfeld H.

Zelle 2. $W_0 = 42\,\Omega$. $J \sim 10^{-4}$ A. $S \parallel H$.

H Gauß	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 10^4$	$\frac{\Delta W}{W} \cdot 10^4$	$\frac{\Delta W}{W H^2} \cdot 10^{12}$
4200	0,5	1,1	6,3
6400	1,2	2,8	6,8
7200	1,5	3,5	6,7
7800	1,7	3,9	6,4
8400	2,0	4,5	6,4
8800	2,2	5,0	6,5

Ob für sehr hohe Magnetfelder ein anderes (lineares) Gesetz gültig wird, konnte mit dem vorhandenen Magneten nicht geprüft werden.

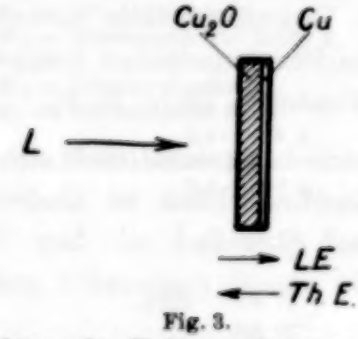


Fig. 3.

Richtung des Elektronenstromes an der Cu_2O-Hinterwandzelle. L = auftreffendes Licht oder Erwärmung. Der Vorderwandthermoeffekt hat umgekehrte Richtung wie der Hinterwandphotoeffekt.

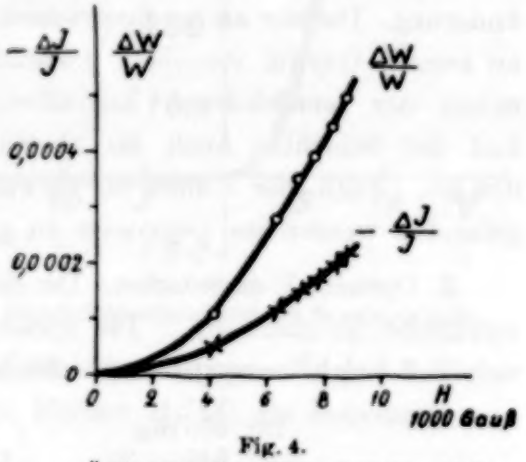


Fig. 4.

Änderung des Photostromes $\Delta J/J$ und des Widerstandes $\Delta W/W$ an der Cu_2O-Hinterwandzelle im magnetischen Feld H. Wolframpunktlampe.

Die Konstante A beträgt für die verwendete Zelle 2

$$A = 6{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{Gauß}^{-2}$$

bei 20° C.

[1]) An der in Naturwissenschaften, a. a. O. wiedergegebenen Kurve für die Vorderwandzelle tritt das Gesetz nicht klar zutage. Die dort angegebenen Zahlen für $\Delta J/J$ sind Relativwerte.

Sie ist etwa drei Zehnerpotenzen kleiner als für Wismut, aber größer als für die normalen Metalle.

Für den Photostrom $\frac{\Delta J}{J} = A' H^2$ beträgt $A' = 2{,}9 \cdot 10^{-12}$ bei 20° C.

Bei diesen Versuchen steht der Lichtstrahl senkrecht auf den Feldlinien, die Sperrschicht liegt parallel den Feldlinien.

Hervorgehoben sei, daß A und A' keine Materialkonstanten sind, sie können für verschiedene Sperrschichten um eine Zehnerpotenz kleiner gefunden werden. Der Kristallisationszustand der Schicht auf dem Mutterkupfer scheint hierfür wie für den lichtelektrischen und Gleichrichtereffekt bestimmend mitzuwirken.

4. Richtungsabhängigkeit der WÄM. Bekanntlich ist die Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes vom Winkel abhängig, den die Stromlinien mit den magnetischen Feldlinien bilden. Hier konnte das entsprechende Verhalten für die Richtungen der Sperrschichtfläche S und der Feldlinien H festgestellt werden. Auch die Richtung L des einfallenden Lichtstrahles muß berücksichtigt werden. Die ausgeführten Versuchsreihen an zwei verschiedenen Zellen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Stromänderungen $\Delta J/J$ sind für $H = 8400$ Gauß gemessen worden. Nur im Falle $H\ 90^0\ S$ ließ sich mit den zur Verfügung stehenden durchbohrten Polschuhen die Feldstärke nur bis 2800 Gauß steigern. Ebenso ist die Messung $H\ 0^0\ S$ auf Grund des quadratischen Gesetzes auf 8400 Gauß umgerechnet, da infolge des größeren Polabstandes das Feld nicht auf den gleichen Betrag erhöht werden konnte.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der WÄM von den Richtungen Sperrschichtfläche S, magnetische Feldlinien H und Lichtstrahl L.

Zelle 3	$L \perp H$	$H\ 60^0\ S$	$H\ 45^0\ S$	$H\ 30^0\ S$	$H\ 0^0\ S$	$H\ 90^0\ S$
	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 10^4$	0,6	1,0	1,0	1,2	0,00 (bei 2800 G)
Zelle 5	$H\ 60^0\ S$ / $L\ 30^0\ S$	2,2	$H\ 45^0\ S$ / $L\ 45^0\ S$	3,1	$H\ 30^0\ S$ / $L\ 60^0\ S$	2,8	$H\ 30^0\ S$ / $L\ 90^0\ S$	2,9

Die WÄM ist also im Längsmagnetfeld unmerklich klein und hat im Quermagnetfeld ihr Maximum. Der Einfluß der Richtung L des auftreffenden Lichtstrahles ist weniger deutlich. Die zweite Versuchsreihe scheint aber dafür zu sprechen, daß die Photoelektronen zum Teil bevorzugt in der

Richtung des Lichtstrahles ausgelöst werden, vergleichbar mit dem von H. Dember[1]) untersuchten Kristallphotoeffekt an Cuprit.

5. Abhängigkeit der WÄM vom Lichtvektor. Diese Richtungsabhängigkeit legt die Vermutung nahe, daß die WÄM auch von der Richtung des elektrischen Lichtvektors zu den Feldlinien abhängen wird. Versuche in dieser Richtung ergaben jedoch, daß die Abhängigkeit vom Lichtvektor, wenn überhaupt vorhanden, kleiner als 5% ist.

6. Abhängigkeit der WÄM von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Erregt man die Sperrschichtzelle mit Licht verschiedener Wellenlängen, so wird man entsprechend dem Einsteinschen $h\nu$-Gesetz Photoelektronen mit verschiedener Geschwindigkeit erwarten. Nun werden langsamere Photoelektronen durch ein äußeres Magnetfeld stärker beeinflußt werden als die schnelleren, mit größerem $h\nu$ ausgelösten. Die WÄM sollte danach bei langwelliger Erregung größer sein als bei kurzwelliger. Der Versuch (Tabelle 3) zeigt jedoch, daß eine Beeinflussung der WÄM durch das erregende Licht innerhalb von 10% Fehler nicht vorliegt, während der Anteil der erregenden Wellenlängen von 2000 bis 576 mμ geändert wird. Der Wert von 576 mμ ist unsicher infolge zu geringer Größe des Photostromes J.

Tabelle 3.

Unabhängigkeit der WÄM von der Wellenlänge des erregenden Lichtes.

Zelle 3. Zeissfilter für die Wellenlängen. $S \parallel H$.

	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 10^4$
Volle Hg-Lampe	1,1
Wasserfilter Wf	1,0
$Wf +$ 576 mμ	0,95

Diese Feststellung spricht dafür, daß, abweichend vom äußeren lichtelektrischen Effekt, die Geschwindigkeiten der Photoelektronen in der Sperrschicht im Mittel sehr klein sind gegenüber dem erregenden $h\nu$ und daß Elektronen, deren Geschwindigkeiten dem $h\nu$-Gesetz entsprechen, vergleichsweise selten auftreten.

7. Abhängigkeit der WÄM von der Temperatur. Zur Untersuchung der WÄM bei flüssiger Luft wurde die Sperrschichtzelle 2 in ein nicht versilbertes Kühlgefäß vollständig eingetaucht. Der Photostrom J ist für -180^0 C wesentlich kleiner ($J = 45$ Skt.) als für 20^0 C ($J = 320$ Skt.) in qualitativer Übereinstimmung mit den Angaben von B. Lange[2]).

[1]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 856, 1931.
[2]) B. Lange, ebenda **32**, 850, 1931.

Auffallenderweise konnte eine Abnahme des Photostromes im Magnetfeld bis 9000 Gauß bei -180^0 C nicht gefunden werden; sie ist jedenfalls kleiner als $0{,}1\,^0/_{00}$.

Die für Wismut und Graphit bekannte außerordentlich starke Zunahme von A mit sinkender Temperatur[1]) liegt demnach hier nicht vor. Da der Widerstand der Zelle bei -180^0 C über tausendmal größer ist als bei Zimmertemperatur (s. A., 1.), ist die Abnahme im Koeffizienten A bei der tiefen Temperatur verständlich. Denn nach der Elektronentheorie der metallischen Leitung ist die Größe A mit der Hallkonstanten R und mit der Leitfähigkeit x durch die Beziehung verknüpft: $A \sim (Rx)^2$. Wenn man die Änderung von R außer acht läßt, nimmt x für Wismut mit sinkender Temperatur stark zu, während im Gegensatz dazu für die Cu_2O-Sperrschicht x bei -180^0 sehr viel kleiner geworden ist.

B. Versuche mit der Bleiglanz-Einkristallzelle.

Bleiglanzspaltstücke (aus Sachsen und Westfalen) wurden auf der Würfelfläche mit einer dünnen Goldschicht durch Aufdampfen im Hochvakuum überzogen. Diese Zellen zeigen, ähnlich wie Cuprit und Molybdänglanz, einen ausgeprägten lichtelektrischen Effekt, der leicht nachgewiesen werden kann, wenn man die Goldschicht als die eine Elektrode und Bleiglanz als die andere Elektrode mit einem Galvanometer in Reihe schaltet (also ohne fremde Spannung). Die benutzten Zellen hatten etwa 0,5 cm^2 Auffangefläche und waren 3 bis 5 mm dick.

1. Elektrische Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Bleiglanz ist bereits mehrfach gemessen worden. So wird für -180^0 C eine Zunahme um etwa das Dreifache angegeben[2]). Die Werte des spezifischen Widerstandes sind für verschiedene Proben sehr verschieden. Die sehr große Hallkonstante wird für natürlichen Bleiglanz und für reinen Bleiglanz mit verschiedenen Vorzeichen angegeben[3]). An der hier meistens benutzten Zelle 1 wurden folgende Widerstände gemessen, nachdem die Meßspannung einige Zeit angelegt war,

$$\text{für } 20^0\text{ C: } 2{,}6\,\Omega, \quad \text{für } -180^0\text{ C: } 13{,}8\,\Omega.$$

Der Widerstand ist also bei -180^0 C etwa viermal größer als bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu der über tausendfachen Zunahme bei

---

[1]) Bis zum Faktor 50 und 100.

[2]) J. Koenigsberger u. O. Reichenheim, N. Jahrb. d. Min. **2**, 20, 1906; J. Koenigsberger u. K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**, 199, 1910.

[3]) C. W. Heaps, Phil. Mag. **6**, 1213, 1928.

der Cu_2O-Sperrschicht. Ein Gleichrichtereffekt an der Bleiglanzzelle ist sehr schwach vorhanden.

Bei Erwärmen der Goldschicht fließen die Elektronen des Thermostromes vom Gold zum Bleiglanz, der lichtelektrische Strom hat die gleiche Richtung, wenn das Licht auf die vergoldete Fläche auftrifft (s. Fig. 5).

2. Optische Eigenschaften. Die lichtelektrischen Erscheinungen an Bleiglanz verlaufen ganz entsprechend wie an Cuprit, so kann man hieran alle Versuche, die H. Dember[1]) an Cuprit ausgeführt hat, wiederholen. Der lichtelektrische Strom stellt sich bei 20° C mit merklicher Trägheit ein. Die Trägheit ist geringer für blaues Licht als für rotes. Das Verhalten ist hierin analog zum Molybdänglanz[2]), nur sind die Einstellzeiten unterhalb 1 Minute. Hier werden stets Dauerströme nach Abziehen des Dunkelstromes angegeben. Der Strom zeigt nicht die gleiche gute Konstanz wie an der Sperrschicht, manchmal treten plötzliche Schwankungen auf, für die kein äußerer Grund angegeben werden kann. Die Messungen dieses Abschnitts B sind daher ungenauer als die in A. Die Absolutwerte der lichtelektrischen Ströme sind für gut kristallisierte Proben merklich höher als für schlechte und verwachsene Stücke. Sie sind bei gleicher Lichtintensität etwa zwei Zehnerpotenzen kleiner als an der Sperrschicht. Die spektrale Empfindlichkeit der Zelle 1 wird durch die Tabelle 4 charakterisiert, worin die Absorption in der Goldfolie nicht berücksichtigt ist. Die lichtelektrischen Ströme J sind in der dritten Spalte der Tabelle auf gleiche auftreffende Energie E bezogen durch Vergleich mit einer von Herrn Kluge zur Verfügung gestellten alsolut geeichten Photozelle. Der lichtelektrische Effekt scheint im Ultraroten und im Violetten je ein Maximum zu haben, wie aus dem Minimum im Gelbgrünen zu schließen ist.

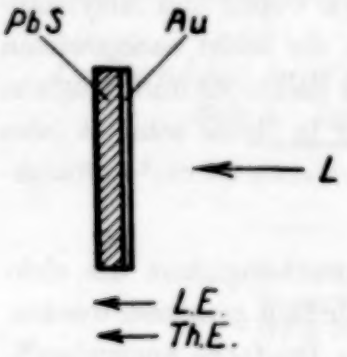


Fig. 5.
Richtung des Elektronenstromes an der Bleiglanz-Einkristallzelle.
L = Licht oder Erwärmung.

Wird der Bleiglanzkristall an der der Goldschicht gegenüberliegenden Elektrode bestrahlt, so tritt ein lichtelektrischer Strom mit umgekehrtem Vorzeichen auf, dessen Absolutwerte kleiner sind und dessen spektrale Verteilung im Blauen und Violetten stärker ansteigt, da jetzt die im Blauen

[1]) H. Dember, a. a. O.
[2]) W. W. Coblentz, Sc. Pap. Bureau of Stand. Nr. 468, 1924.

einsetzende Absorption der Goldfolie fehlt. Die Elektronen fließen also stets in Richtung des Lichtstrahlgefälles.

Tabelle 4.

Spektrale Empfindlichkeit des Photoeffektes am vergoldeten Bleiglanz.

	J	J/E
Volle Hg-Lampe	372	—
Wasserfilter Wf	104	—
Wf + 576 mμ	14	19
Wf + 546 mμ	13	21
Wf + 435 mμ	10	76
Wf + 404 mμ	18	115
Wf + 365 mμ	14	58

Der lichtelektrische Effekt an Bleiglanz und an ähnlichen Kristallen ist praktisch nicht von einem Thermoeffekt mit selektiver Empfindlichkeitsverteilung zu unterscheiden. In Bleiglanz bewegen sich die Elektronen in Richtung des Energie- bzw. des Temperaturgefälles.

Steht der elektrische Vektor parallel der Einfallsebene, so ist der lichtelektrische Strom größer, als wenn der Vektor senkrecht zur Einfallsebene steht. Der Unterschied beträgt für Zelle 1 und für $L\,45^0\,S$ etwa 30%, sowohl bei 20° C wie bei — 180° C.

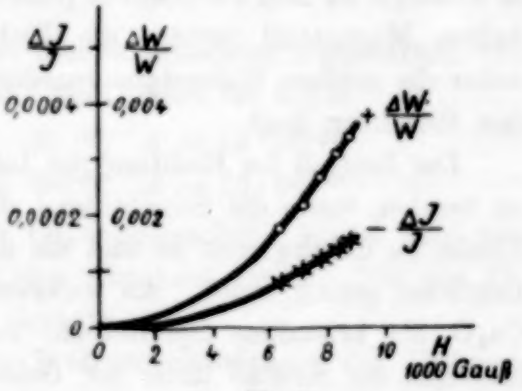


Fig. 6.
Änderung des Photostromes $\Delta J/J$ und des Widerstandes $\Delta W/W$ an der Bleiglanz-Einkristallzelle im magnetischen Feld H. $W_0 = 2{,}6\ \Omega$. $J \sim 5 \cdot 10^{-6}$ A. $S \parallel H$. Wolframpunktlampe.

3. Gesetz der WÄM. Auch hier gilt das quadratische Gesetz 2, wie die Fig. 5 zeigt. Die vergoldete Fläche S steht parallel den Feldlinien. Die Koeffizienten A' und A sind für die Zelle 1 für 20° C:

$$A' = 2 \cdot 10^{-12}, \quad A = 45 \cdot 10^{-12}.$$

A ist demnach etwa zehnmal größer als für die Cu_2O-Sperrschicht, aber hundertmal kleiner als von Wismutproben[1]).

Auch hier ist A keine Materialkonstante. An feinkristallinen und an verwachsenen Probestücken konnte keine WÄM festgestellt werden. Auch Verunreinigungen spielen sicherlich eine Rolle. (Über die Temperaturabhängigkeit von A siehe B., 6.)

[1]) Für die von mir benutzte Wismutspirale ist $A = 47 \cdot 10^{-10}$ bei 8000 Gauß.

4. Abhängigkeit vom elektrischen Lichtvektor. Die Abhängigkeit der WÄM von der Richtung des elektrischen Vektors E zu den magnetischen Feldlinien H ist hier im Gegensatz zur Cu_2O-Sperrschicht merklich festzustellen. So wurde für Zelle 3 mit sehr dünner Goldschicht gefunden:

	$E \perp H$	$E \parallel H$
$\frac{\Delta J}{J} \cdot 10^4$	3,2	2,8

Steht der elektrische Vektor E des einfallenden Lichtes senkrecht zu den Feldlinien H, so ist die Abnahme des Photostromes $\Delta J/J$ durch das Magnetfeld um etwa 10% größer als für $E \parallel H$. Die Fehler in $\Delta J/J$ werden auf 5% geschätzt. Diese Feststellung spricht dafür, daß die Photoelektronen bevorzugt in der Ebene des elektrischen Lichtvektors ausgelöst werden, in Analogie zu dem Photoeffekt polarisierter Röntgenstrahlen[1]). Durch das äußere Magnetfeld werden die Elektronenbahnen zu Kreisen gebogen, daher die größere Widerstandszunahme, wenn die Kreisebene senkrecht zu den Feldlinien liegt.

Der Einfluß der Richtung des Lichtvektors scheint erst dann deutlich zu werden, wenn die Schichtdicke, die vor der lichtelektrisch wirksamen Fläche zu durchqueren ist und die nur streuend und absorbierend wirkt, möglichst gering bleibt. Als wirksame lichtelektrische Fläche kommt für Cu_2O die kristalline Sperrschicht auf dem Mutterkupfer, für Bleiglanz hingegen der Kristall unter der Goldschicht in Betracht. Wahrscheinlich ist für den Fall des Cu_2O die Oxydulschicht vor der Sperrschicht zu dick, daher das Fehlen des Effektes.

5. Abhängigkeit der WÄM von der erregenden Wellenlänge. Die Unabhängigkeit der WÄM von der Wellenlänge des auftreffenden Lichtes

Tabelle 5.
Unabhängigkeit der WÄM von der Wellenlänge.
Zelle 3. H etwa 8000 Gauß.

	$\frac{\Delta J}{J} \cdot 10^4$
Volle Hg-Lampe	3,2
Wasserfilter *Wf*	3,0
Wf + 576 mμ	3,0
Wf + 546 mμ	2,8
Wf + 435 mμ	2,8

[1]) Vgl. Handb. d. Experimentalphys. **24** [1], S. 200.

kommt für Bleiglanz besser zum Ausdruck als für die Cu_2O-Sperrschicht, da hier infolge der anderen spektralen Empfindlichkeit noch Messungen bis zur blauen Hg-Linie 435 mμ möglich sind. Der Wert für 435 mμ ist jedoch unsicher.

Man wird daraus schließen dürfen, daß innerhalb von 10% kein Einfluß der Wellenlänge vorhanden ist, während sich die erregenden Wellenlängen der ausgefilterten Hg-Linien um etwa 25% ändern.

6. Temperaturabhängigkeit der WÄM. Der Bleiglanzkristall wird bei diesen Versuchen vollständig in flüssige Luft getaucht. Der lichtelektrische Strom steigt ohne merkliche Trägheit stark an, so wurde an der Zelle 1 bei 20° C $J = 12$ Skt. gemessen, bei $-180°$ C jedoch $J = 500$ Skt. Der Anstieg beträgt also das 42fache. Da der Widerstand bei $-180°$ C etwa viermal größer ist als bei Zimmertemperatur (s. B., 1.), muß die photoelektromotorische Kraft bei $-180°$ C etwa 170mal größer sein als bei Zimmertemperatur.

Das Gesetz der WÄM ist bis zu den untersuchten Feldstärken von 9000 Gauß ebenfalls das quadratische. Man findet für $S \parallel H$

$$\text{für} \quad 20° \text{C}: \; A' = 2 \cdot 10^{-12}, \quad A = 45 \cdot 10^{-12},$$
$$\text{für} \; -180° \text{C}: \; A' = 3{,}1 \cdot 10^{-12}, \quad A = 15 \cdot 10^{-12}.$$

Nicht so ausgeprägt wie an der Cu_2O-Sperrschicht findet man also auch hier bei der tiefen Temperatur eine Abnahme von A. Für die Abnahme von A gilt das unter A., 7. Gesagte.

7. Vergleich der WÄM mit der Widerstandsänderung des Leitungsstromes. Zur Frage, ob die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen mit den Leitungselektronen einer äußeren EMK identisch sind, wurde die Konstante A für Photoelektronen wie für Leitungselektronen an der gleichen Zelle 1 bestimmt. Zur Messung der Widerstandsänderung der Leitungselektronen diente eine Meßbrücke, die Spannung an der Brücke war 4 Volt. Es wurde gefunden bei 20° C:

$$A \text{ lichtelektrisch}: 45 \cdot 10^{-12},$$
$$A \text{ Leitungsstrom}: 40 \cdot 10^{-12}.$$

Diese Versuche zeigen, daß bei gleicher Temperatur die Konstante A für Photoelektronen wie für Leitungselektronen innerhalb von 10% den gleichen Wert hat. Daraus kann man schließen, daß beim Kristallphotoeffekt die Photoelektronen sich einem äußeren Magnetfeld gegenüber gerade so verhalten wie die Leitungselektronen und daß der Mechanismus der Elektrizitätsbewegung in beiden Fällen zum mindesten ein sehr ähnlicher ist.

Zur Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettfärbung und Erregung von Salzkristallen.

Von **Hans Joachim Schröder** in Halle a. d. S.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932.)

Die Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettfärbung und Erregung von Steinsalzkristallen verschiedener Herkunft wird durch lichtelektrisch-photometrische Untersuchung des Einflusses von Temperung und plastischer Verformung auf ihre optischen Eigenschaften quantitativ festgelegt. Die spezifischen Höchsterregungen im Maximum der Absorptionsbande (465 mμ) sind in weitem Umfang von der unerregten Färbungsintensität unabhängig, dagegen mit den individuellen Eigenschaften des Kristallmaterials und seiner thermischen oder mechanischen Vorbehandlung veränderlich. Die Verminderung der Kristallfärbungen durch plastische Deformation erlaubt die Bestimmung scharf definierter „photochemischer" Elastizitätsgrenzen.

§ 1. Aufgabe. Die Färbbarkeit von Salzkristallen durch Luftultraviolett wurde von Goldstein im Jahre 1896 festgestellt[1]). Nachdem die Eigenabsorption des Steinsalzgitters erst im Schumannultraviolett beginnt, kann die wirksame Absorption energieärmerer Strahlung nur am Orte von Kristallbaufehlern stattfinden[2]). Tatsächlich ist die geringe Absorption für Luftultraviolett von der Reinheit des Kristallmaterials stark abhängig[3]) und daher als strukturempfindliche Kristalleigenschaft[4]) anzusehen.

Die Färbung erfolgt nach Messungen von Hilsch und Pohl an KBr-Kristallen ohne meßbare Elektrizitätsbewegung[5]). Die Farbzentren dürften daher direkt am Orte der Lichtabsorption gelegen sein, d. h. in Kristallbaufehlern. Sie sind optisch gleichwertig mit den amikroskopischen Zentren durch Eindiffundieren von Alkalimetalldampf erzeugter „additiver" Kristallfärbungen[6]), von denen im Falle des Steinsalzes durch Koagulation zu farbigen Ultramikronen gezeigt werden kann, daß sie tatsächlich in Kristallbaufehlern angeordnet sind[7]).

Die Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettabsorption sowie der „subtraktiven" Färbungen wird am unmittelbarsten nachgewiesen, wenn

---

[1]) E. Goldstein, z. B. Berl. Ber. 1901, S. 222.
[2]) A. Smekal, Wiener Anz. 1926, S. 195; Phys. ZS. **33**, 204, 1932.
[3]) R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 421, 1927.
[4]) Siehe A. Smekal, ebenda **55**, 289, 1929.
[5]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **68**, 721, 1931.
[6]) Z. Gyulai, ebenda **37**, 889, 1926.
[7]) A. Smekal, Vortrag am 8. Int. Kongr. f. Photographie, Dresden, August 1931; E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931; ZS. f. Phys. **76**, im Druck, 1932.

gezeigt werden kann, daß *am gleichen Kristallstück vorgenommene Beeinflussungen der Kristallbaufehler* Änderungen dieser Eigenschaften zur Folge haben. Hierfür kommen zweierlei einfache Möglichkeiten in Betracht: *Wärmebehandlung und plastische Verformung des Kristallmaterials.* Im folgenden wird die Wirksamkeit dieser beiden Faktoren auf die Ultraviolettfärbung und deren „Erregung" an dem Spezialfall des Steinsalzes quantitativ verfolgt.

§ 2. Kristallmaterial, Ultraviolettbestrahlung, Absorptionsmessung. Die Versuche wurden an mehreren gut bekannten *Steinsalz*arten (Tabelle 1) durchgeführt, um das Verhalten verschiedener, scharf definierter Typen von Kristallbaufehlern kennen zu lernen. Ein Teil der an Schmelzflußkristallen angestellten Versuche wurde von H. Schubert ausgeführt.

Die benutzten *Spaltplättchen* hatten eine Größe von etwa $15 \times 8 \times 1{,}5$ mm³ und blieben unbearbeitet, um Absorptionsänderungen infolge Bearbeitungsverfestigung möglichst auszuschalten. Die Dicke war so bemessen, daß mit den benutzten Bestrahlungsintensitäten ausreichend intensive und homogene Färbungen erzielt wurden, abgesehen von einigen bei 500 bis 700° C getemperten Kristallplättchen. Nachdem reine Temperinhomogenitäten des Materials[1]) wegen der geringen Dicke ausgeschlossen waren, ist die letztgenannte Färbungsinhomogenität auf die Temperzunahme des Absorptionsvermögens für Ultraviolett und die nun nicht mehr ausreichende Bestrahlungsintensität zurückzuführen. In den meisten Fällen wurden mehrere Spaltplättchen gleichzeitig untersucht, die in unmittelbar benachbarter Lage aus einem größeren Kristallstück entnommen waren. Bei Schmelzflußkristallen wurden nur senkrecht zur Wachstumsrichtung herausgespaltene Plättchen benutzt[2]).

Die *Ultraviolettbestrahlung* erfolgte mittels eines sorgfältig konstant gehaltenen Aluminiumfunkens; abgesehen vom Eisenfunken ergaben alle übrigen geprüften Elektrodenstoffe unter den gleichen Bedingungen zu geringe wirksame Intensität. Die Kristallplättchen befanden sich in Fassungen, so daß ihre Vorderfläche durch eine besondere, an der Funkenstrecke angebrachte Führung bei allen Versuchen den gleichen Abstand (9 mm) von der Funkenbahn besaß. Zur Verhinderung der Bestäubung mit Elektrodenmaterial wurden Vorder- und Rückseite der Kristalle mittels vollkommen durchlässiger Quarzplättchen geschützt und diese alle 10 Minuten vom Elektrodenstaub befreit. Leider war es mit den verfügbaren Hilfsmitteln nicht möglich, mit spektral zerlegter Strahlung zu färben,

[1]) Vgl. E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932.
[2]) Siehe A. Edner, ebenda **73**, 623, 1932, § 3, 4.

so daß das sichtbare Funkenlicht eine teilweise Entfärbung sowie praktisch vollständige „Erregung" des gefärbten Kristalls herbeiführte.

Die *Absorptionsmessung* erfolgte mittels Kaliumphotozelle und Einfadenelektrometer (100 Skalenteile/Volt); der Spalt des verfügbaren einfachen Monochromators von Fuess wurde von einer mit 4 Volt Gleichspannung betriebenen 4 Watt-Osramlampe beleuchtet, deren Konstanz dauernd überwacht war. Durch eine besondere Führung für die Fassungen der Kristallplättchen war gewährleistet, daß stets der gleiche Kristallquerschnitt zur Messung gelangte. Bei den im folgenden angegebenen Absorptionskoeffizienten k (in 10^{-3} mm^{-1}) ist die unter gleichen Bedingungen bestimmte „Absorption" des ungefärbten Kristalls stets bereits abgezogen.

Zur Beseitigung der *Erregung* diente eine Bogenlampe (4,5 Amp., 110 Volt) mit Rotfilter ($\lambda \geqq 615$ mμ), zur Herstellung der Erregung ein Blaufilter ($390 \leqq \lambda \leqq 510$ mμ) bzw. das ungefilterte Bogenlicht. Die Versuche zeigten, daß nach 4 Minuten Rot- bzw. Blau- oder Weißlicht die Erregung bzw. Beseitigung der Erregung in allen Fällen vollständig war. Die Messung der Erregung konnte allerdings nicht schneller als 45 sec nach Abschluß der Belichtung bzw. der färbenden Bestrahlung vorgenommen werden; die durch das Funkenlicht erregten Kristalle erwiesen sich in diesem Sinne stets als voll erregt. Die Unveränderlichkeit der Färbung bzw. der Erregung während der Absorptionsmessungen wurde dauernd nachgeprüft. Zur Kennzeichnung der Langsamkeit des spontanen Verschwindens der Erregung sei erwähnt, daß bei drei ungetemperten Heilbronner Kristallen Nr. 8 VI mit Maximalabsorptionen zwischen 60 und $80 \cdot 10^{-3}$ mm^{-1} die anfängliche Vollerregung erst nach Ablauf von 1,25 Stunden praktisch verschwunden war.

§ 3. Färbungseigenschaften unvorbehandelten Kristallmaterials. Die untersuchten Kristallarten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt; zur Beurteilung ihrer Reinheit sind ihre „Temperalkalitäten"[1]) und „Ultramikronenzahlen"[2]) angegeben, ferner mit Rücksicht auf die Verformungsversuche (§ 5) auch ihre Festigkeitseigenschaften für Zug senkrecht zur

[1]) Definiert als Unterschied des Verbrauches an n/1000 HCl in cm^3 für die Titration von je 10 cm^3 0,17 n Lösung in Zimmertemperatur von 24 Stunden bei 780° C getempertem sowie ungetempertem pulverisiertem NaCl-Präparat. Vgl. E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931, § 8, Tabelle 6; **75**, 446, 1932, Tabelle 1.

[2]) Definiert als Summe von 100 Zählergebnissen im Spaltultramikroskop an verschiedenen Raumstellen der Kristalle mittels eines Zählfeldes von 7,15 . 10^{-3} mm^2 bei 220facher Vergrößerung und konstanten Beleuchtungsbedingungen. Vgl. R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931; A. Edner, a. a. O.; H. Schönfeld, ebenda **75**, 442, 1932.

Tabelle 1.
Färbungseigenschaften, Reinheitsgrad und Kohäsionsgrenzen der untersuchten Steinsalzarten.

Kristall Nr.	Ausgangsmaterial bzw. Herkunft	Absorptionskoeffizienten $k \cdot 10^3$ mm^{-1} der Färbung für $\lambda = 465$ mμ			Halbwertsbreite in mμ	Mittlere Erregung bei 465 mμ in % der unerregten Absorption	Temperalkalität in cm^3 n/1000 H Cl	Mittlere Ultramikronenzahl	Kohäsionsgrenzen in g/mm^2 für Zug senkrecht zur Würfelebene	
		10 min bestrahlt Funkenlänge 7 mm	15 min bestrahlt Funkenlänge 4 mm						Streckgrenze	mittlere Zerreißgrenze
		vollerregt	unerregt							
Schmelzflußkristalle										
S 1	De Haen Nr. 186	Färbung stärker als bei S 2			—	—	−0,103	149	149	221
S 2	De Haen Nr. 196	Färbung äußerst gering			85	10	+0,095	99	128	192
S 4	Kahlbaum . . .	(177) 15 min	23	24	—	5	+0,064	103	143	210
Natürliche Kristalle										
2	Wieliczka, frei aufgewachsen	173	—	—	—	—	+0,082	32	180	240
2 I		—	39	49	—	17	—	~ 0	94	160
4	„Seemann" I	—	23	27	78	13	—	—	170	259
7 I	„Kaliforschung"	—	69	84	82	16	—	—	(250)	(299)
8	Heilbronn	151	65	78	80	19	+0,118	44	290	328
8 VI	Heilbronn	—	64	69	—	~ 7	—	—	300	—
11	Bachmut	195	—	—	—	—	+0,063	528	500	582

Würfelebene[1]). Zur Kennzeichnung des Reinheitsgrades sei noch erwähnt, daß deutlich sichtbare Phosphoreszenz als Folge der Ultraviolettbestrahlung in keinem Falle auftrat.

Die angegebenen Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge 465 mμ des Maximums der Absorptionsbande der gefärbten Kristalle stellen Mittelwerte von mehreren, meist dem gleichen Kristallstück benachbart entnommenen Spaltplättchen dar. Die Verschiedenheiten betragen etwa bis 10%, innerhalb der gleichen Plättchen sind Schwankungen um 3 bis 4% gefunden worden (Nr. 8). Räumlich weiter auseinanderliegende Spaltstücke geben mitunter sehr viel größere Unterschiede (vgl. z. B. Fig. 9) bis zu 100%. In quantitativer Hinsicht stellt fast jedes Versuchsplättchen ein Individuum dar, was hauptsächlich auf geringfügige Reinheitsunterschiede zurückzuführen sein dürfte. Die reinsten Schmelzflußkristalle (S 2, 99,995% NaCl) gaben bei Funkenlängen von 4 mm und Bestrahlungsdauern bis 30 Minuten noch keine meßbaren Färbungen, ein sehr geringer Mehrbetrag an Beimengungen [Größenordnung 10^{-6}][2]) kann dagegen (S 1) schon meßbare Färbungen liefern. Dies gilt jedoch nur für die wenigst

[1]) Vgl. F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930; G. F. Sperling, ebenda **74**, 476, 1932; H. Schönfeld, a. a. O.

[2]) Vgl. die bei A. Edner, a. a. O. mitgeteilten Analysendaten.

färbbaren Schmelzflußkristalle; bei der Herstellung eingeschleppte geringe Fremdstoffmengen, die noch keine merkliche Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften bewirkt hatten, konnten (S 1, S 2, S 4) recht intensive Färbungen hervorrufen.

Die Angabe *maximaler Absorptionskoeffizienten* der Färbungen nach insbesondere 15 Minuten Bestrahlungsdauer bei einer Funkenlänge von

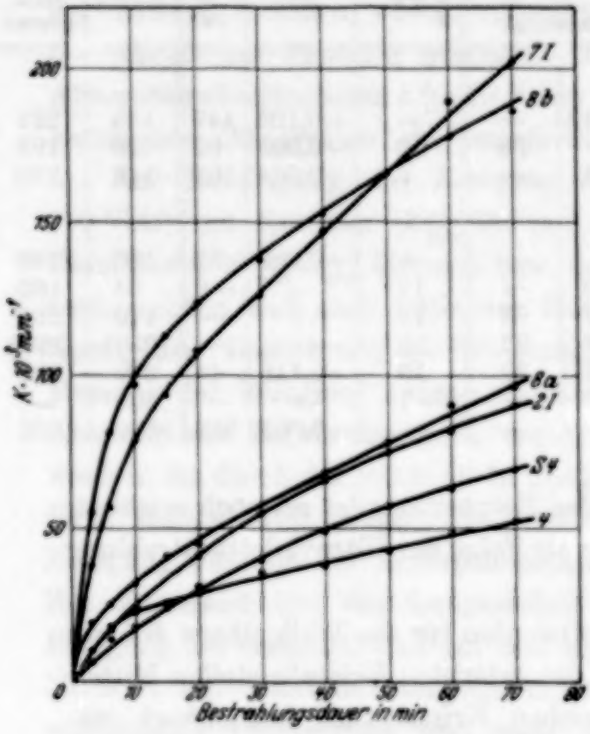


Fig. 1. Zunahme der unerregten Maximalabsorption verschiedener Steinsalzarten mit der Dauer der Ultraviolettbestrahlung (Funkenlänge 4 mm).

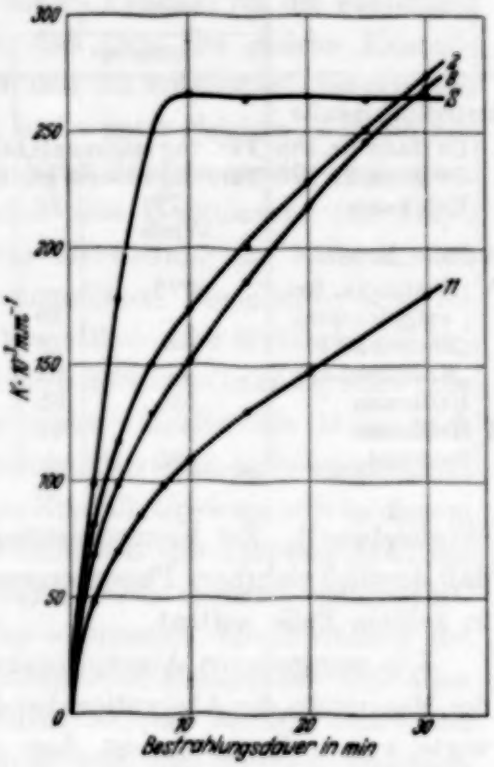


Fig. 2. Zunahme der vollerregten Maximalabsorption verschiedener Steinsalzarten mit der Dauer der Ultraviolettbestrahlung (Funkenlänge 7 mm).

4 mm, bzw. 10 Minuten bei 7 mm ist durchaus willkürlich herausgegriffen. Die maximalen Absorptionsverschiedenheiten der untersuchten Kristalle für beliebige Bestrahlungsdauern zeigen Fig. 1 und 2. Bemerkenswert ist der steile Anfangsanstieg der Färbungen bei den gut färbbaren Salzen; die Gemeinsamkeit des Anfangsanstieges für Nr. 2 I und Nr. 4, sowie die beiden Kristalle Nr. 8 der Fig. 1, ferner der angenähert parallele Endverlauf verschiedener Kurven weisen darauf hin, daß beiden Kurvenabschnitten verschiedene Bedeutung zukommen dürfte. Hervorgehoben sei noch, daß gerade den verformungsfreien Kristallen Nr. 2 I und S 4 in Fig. 1 der geringste Anfangsanstieg zukommt, schließlich, daß bei dem Schmelzfluß-

kristall S (Fig. 2) mit nicht genauer bekannter Vorgeschichte, volle Sättigung der Färbung aufgetreten ist.

Die *Spektralverteilung der Färbung* wurde bei allen untersuchten Kristallarten eingehend durchgemessen und ergab stets übereinstimmend die bekannte symmetrische Glockenkurve mit dem Maximum bei 465 mμ für Zimmertemperatur (vgl. Fig. 4). Die *Halbwertsbreite der Absorptionsbande* zeigt keine Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen und gute Reproduzierbarkeit an verschiedenen Stücken des gleichen Kristallmaterials; die Mittelwerte daraus sind in der Tabelle 1 mit angeführt. Die Halbwerts-

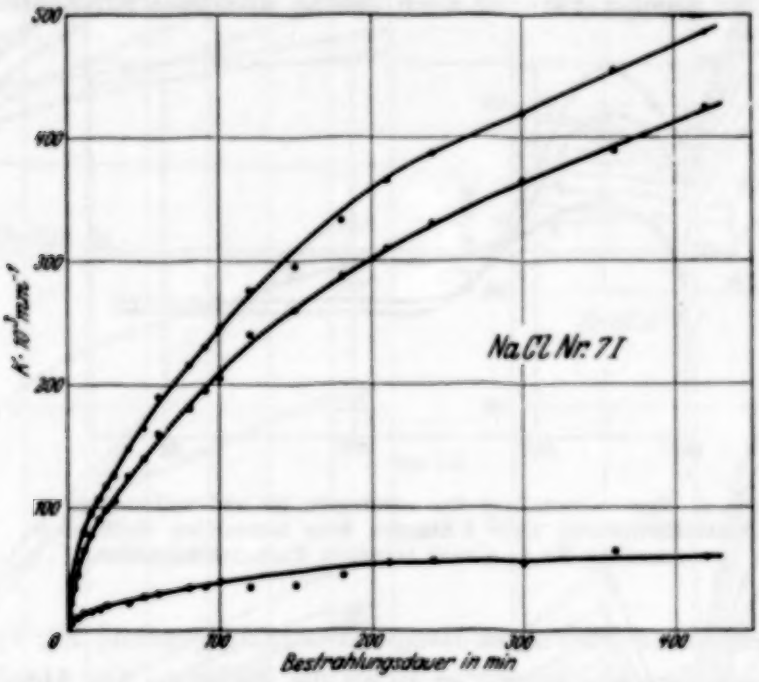


Fig. 3. Anstieg der unerregten und vollerregten Maximalabsorption sowie der Höchsterregung (Differenzkurve) des „Kaliforschungssalzes" Nr. 71 bei sehr langdauernder Ultraviolettbestrahlung.

breite der mit Luftultraviolett gefärbten Kristalle natürlicher Herkunft beträgt danach im unerregten Zustand 80 mμ.

Auch die *Spektralverteilung der Erregung* ergab sich in Übereinstimmung mit bekanntem Sachverhalt[1]). Als Maß für die Erregung wird im folgenden stets die reversible *maximale* Erniedrigung $k_1 - k_2$ der Absorptionskonstante k_1 des unerregten Kristalls im Bandenmaximum (465 mμ) nach Blaubelichtung benutzt und als „spezifische Erregung" in Prozenten von k_1 ausgedrückt. Vom steilen Anfangsanstieg der in Fig. 1 dargestellten Kurven abgesehen, in dem die Genauigkeit der Erregungsmessung unzu-

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925; **39**, 636, 1926.

reichend war, erwies sich die spezifische Erregung als konstant, d. h. die *Stärke der maximalen Erregung proportional dem Absorptionskoeffizienten der „unerregten" Färbung.* Diese Beziehung wurde auch für mäßige Verringerung der unerregten Absorption durch Entfärbung (Blaubelichtung) überprüft und bestätigt gefunden. Nach den Angaben der Tabelle 1 beträgt die spezifische Höchsterregung für die verschiedenen Kristallarten zwischen 5 und 20%; beim Heilbronner Salz Nr. 8 wurden neben den Kristallen mit 19% (Fig. 1) auch solche mit 13,5% festgestellt. Jedenfalls aber zeigten aus dem gleichen Kristallstück benachbart entnommene Versuchsplättchen bei gleicher Färbung auch gleiche maximale Erregbarkeit.

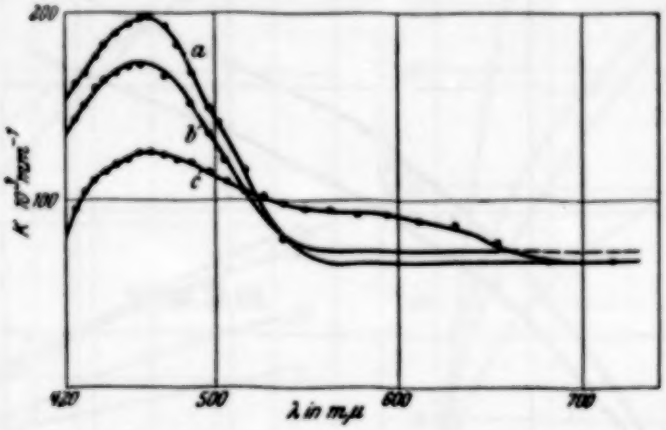


Fig. 4. Spektralverteilung der unerregten (*a*) und vollerregten (*b*) Ultraviolettfärbung eines 3 Stunden lang bestrahlten Heilbronner Steinsalzes Nr. 8; *c* nach 14tägiger Tageslichtexposition.

Bei sehr tiefen Färbungen (langen Bestrahlungszeiten, Fig. 3) nimmt die maximale Erregung langsamer zu als die Färbung. Die Abnahme der scheinbaren Halbwertsbreite der Bande (Fig. 4) ist dabei jedenfalls mit einer teilweisen „lichtelektrischen Koagulation" der Farbzentren[1]) unter dem Einfluß des sichtbaren Funkenlichtes in Verbindung zu bringen, wodurch ein Teil der Farbzentren für die „Erregung" ausscheidet. Längere Tageslichtbestrahlung läßt die durch Koagulation bedingte Veränderung des Absorptionsspektrums noch viel deutlicher werden (Fig. 4), wobei die Erregbarkeit praktisch verschwunden ist.

§ 4. Einfluß der Wärmevergangenheit. Das Tempern der Kristallplättchen erfolgte nach Ausmessung bei Zimmertemperatur der Reihe nach je 6 Stunden bei 200, 300, . . ., 700 und 780° C. Da das Tempern die Färbung beseitigte, wurde bei jeder Stufe nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932.

mit der gleichen Bestrahlungsdosis Ultraviolett von neuem gefärbt; vorangehende Ausmessung der ungefärbten Plättchen erlaubte, etwaige Ver-

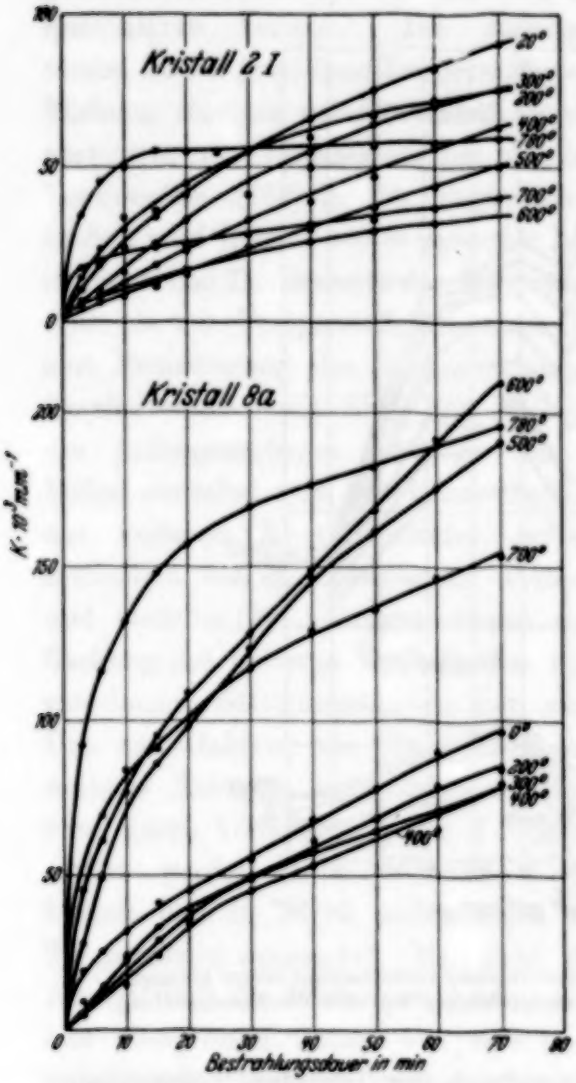


Fig. 5. Anstieg der unerregten Maximalabsorption mit der Dauer der Ultravioletttbestrahlung zweier Steinsalzplättchen verschiedener Herkunft in aufeinanderfolgenden Temperstufen.

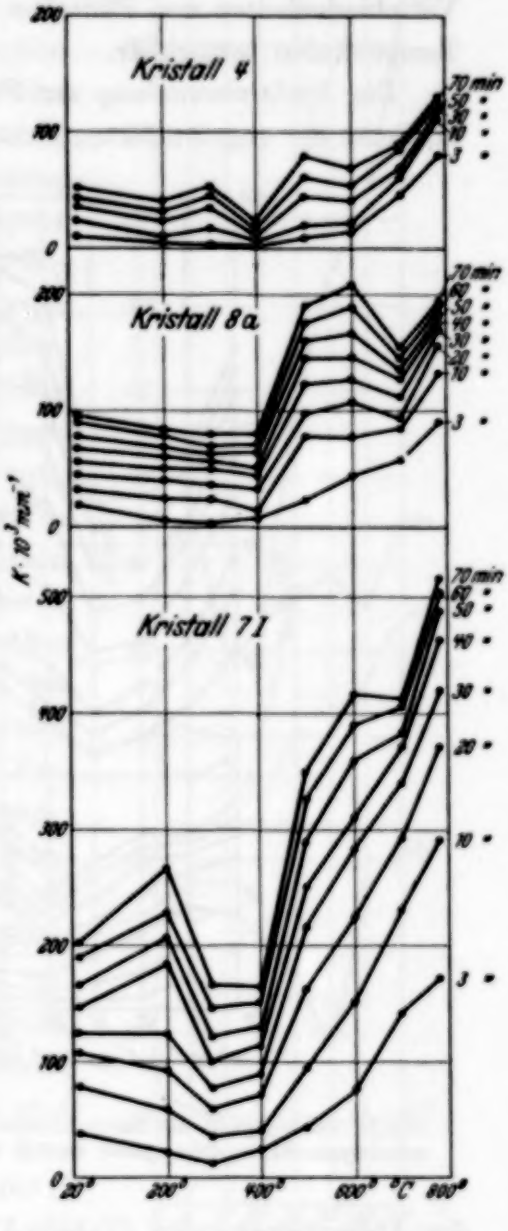


Fig. 6. Abhängigkeit der durch Ultravioletttbestrahlung verschiedener Dauer erzeugten unerregten Maximalabsorption dreier Steinsalzplättchen von der Temperatur der Wärmebehandlung.

änderungen der Kristalle durch das Tempern zu berücksichtigen. Nach Tempern von 500° C aufwärts zeigten die Kristalle von Stufe zu Stufe *zunehmende Phosphoreszenz*, gleichzeitig nimmt die Erregbarkeit stark ab;

ob ein direkter Zusammenhang zwischen den beiden Erscheinungen besteht, konnte nach den vorliegenden Versuchen nicht beurteilt werden. Individuelle Verschiedenheiten von Plättchen der gleichen Kristallart blieben bei allen Temperstufen bemerkbar.

Die *Spektralverteilung der Färbungen* stimmt für alle Temperstufen mit jener der ungetemperten Kristalle überein, ebenso die Halbwertsbreiten

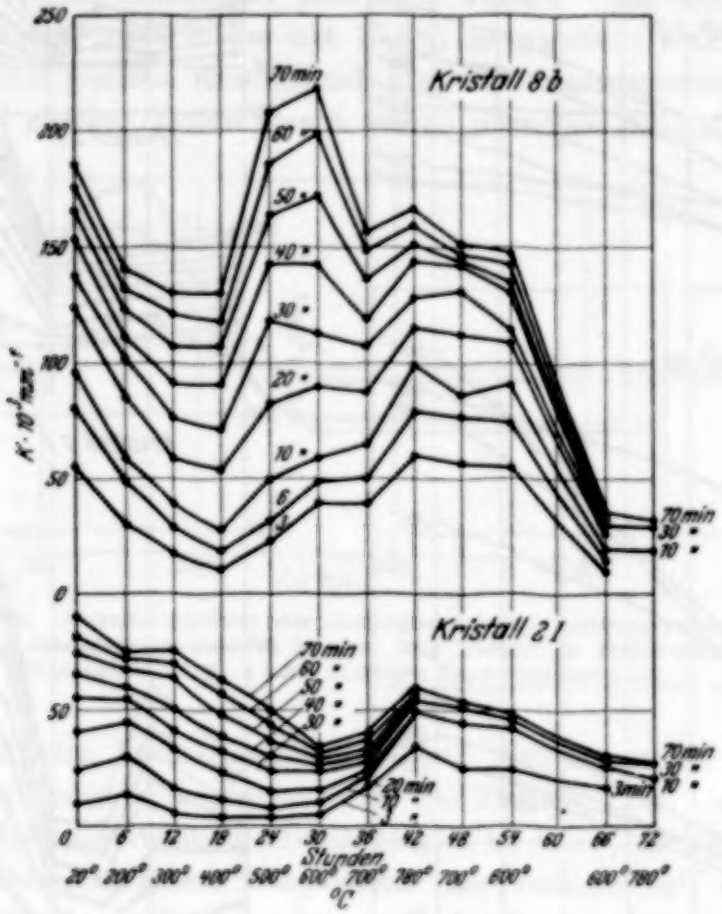


Fig. 7. Abhängigkeit der durch Ultraviolettbestrahlung verschiedener Dauer erzeugten unerregten Maximalabsorption zweier Steinsalzplättchen von der Wärmebehandlung.

der Absorptionsbanden (Tabelle 1); nur nach der höchsten Temperstufe (780° C) ergaben sich Andeutungen für eine Zunahme der Halbwertsbreiten (maximal 90 mμ, Kristalle Nr. 4 und 8).

Die Ergebnisse über den *Einfluß des Temperns auf die Abhängigkeit der Maximalabsorption* (465 mμ) *der unerregten Kristalle von der Bestrahlungsdauer* sind in Fig. 5 für NaCl Nr. 2 I und Nr. 8 dargestellt. Fig. 6 und 7 enthalten überdies noch die Daten von Nr. 4, 7 I und einem zweiten Kristall Nr. 8, geordnet in der Reihenfolge der Temperstufen. Fig. 8 bringt eine

Gegenüberstellung der verschiedenen Kristalltypen für die Maximalabsorption der Färbung bei gleicher Bestrahlungsdosis[1]).

Die Abhängigkeit der Maximalabsorption von der Bestrahlungsdauer zeigt im großen ganzen bei allen Kristallarten den gleichen qualitativen Verlauf. Der Anfangsanstieg nimmt bis zur jeweiligen Temperstufe geringster Färbung ab, um weiterhin kontinuierlich anzusteigen, wobei spätestens bei der höchsten Temperstufe (780° C) der Beginnwert übertroffen wird (Fig. 5, sowie unterster Linienzug in Fig. 6 und 7). Jenseits des Anfangsanstieges tritt bis zur Temperstufe geringster Färbung eine Erniedrigung des Kurvenverlaufes durch Parallelverschiebung auf; das Steilerwerden des Anfangsanstieges wird in den meisten Fällen zunächst auch von einem Steilerwerden des weiteren Kurvenverlaufes gefolgt, bis schließlich bei den höchsten Temperstufen und steilsten (?) Anfangsanstiegen eine Verflachung des weiteren Verlaufes bis zu ausgesprochenen Sättigungskurven vor sich geht. Um zu erfahren, wie die Färbungen durch weiteres Tempern in niedrigerer Temperatur bzw. durch Verlängerung der Temperzeit beeinflußt werden, wurden Kristalle Nr. 2 I und 8 noch den in Fig. 7 angegebenen weiteren Temperungen ausgesetzt. Man sieht, daß eine *Reversibilität der Färbungseigenschaften* in dem hier überprüften Gebiet von 600 bis 800° C *nicht besteht*. Weiteres Tempern bewirkt vielmehr eine noch stärkere Ausprägung des Sättigungscharakters der Abhängigkeit der Färbungen von der Bestrahlungsdauer, wobei der Sattwert der Absorption dauernd abnimmt.

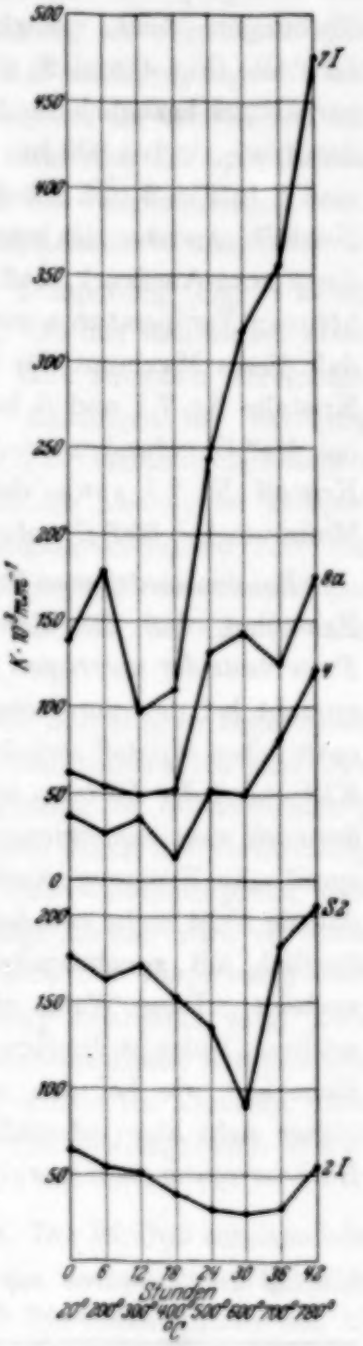


Fig. 8. Gegenüberstellung der Abhängigkeit der (vollerregten) Maximalabsorptionen verschiedener mit gleicher Ultraviolettdosis gefärbter Kristalltypen von der Wärmebehandlung (Nr. 2 I, 4, 7 I, 8a bei 4 mm Funkenlänge 50 min bestrahlt, S 2 bei 7 mm 5 min bestrahlt).

[1]) An den vorverformten natürlichen Kristallen in grundsätzlicher Übereinstimmung mit den Vorversuchen von R. Matthäi, a. a. O., §7, Fig. 9.

Mit den vorstehenden Feststellungen gewinnen die Unterschiede der Färbungen nicht vorbehandelter Schmelzflußkristalle und natürlicher Kristalle (Fig. 1 und 2) eine einfache Deutung. Der Kristall S 4 (Fig. 1) verhält sich bezüglich der Abhängigkeit seiner Färbung von der Bestrahlungsdauer wie ein bei 300 bis 400° C getemperter natürlicher Kristall, der Kristall S in Fig. 2 mit unbekannter Vorgeschichte wie ein höchstgetemperter Kristall. Andererseits kommt die größere Reinheit der Schmelzflußkristalle darin zum Ausdruck, daß die *Temperstufe geringster Färbung* für sie nach höheren Temperaturen verschoben ist. Fig. 8 läßt unmittelbar erkennen, daß dieses Maximum für die unreinsten und am stärksten vorverformten Kristalle Nr. 7 I und 8 bei 300° C gelegen ist, für das reinere Salz Nr. 4 bei 400° C gefunden wird, wogegen der unverformte reinste natürliche Kristall Nr. 2 I sowie der verformungsfreie Schmelzflußkristall S 2 das Minimum bei 600° C aufweisen.

Bei den niedrigeren Temperstufen ergab sich wie an den ungetemperten Kristallen, daß die *Erregung* einen individuellen, *praktisch konstanten Prozentsatz der unerregten Maximalabsorption* der Färbung beträgt. Dieser erreicht bei den unreineren Kristallen für 300° Temperung, beim reinsten natürlichen Kristall zwischen 400 und 500° C, einen Höchstwert (Tabelle 2); *Kleinstwert der Färbung und Höchstwert der spezifischen Erregung scheinen demnach nahe zusammenzufallen.* Bei den höheren Temperstufen fällt die spezifische Erregung stark ab, schließlich ergeben sich Anzeichen dafür, daß sie nicht mehr von der Färbungsintensität unabhängig ist, sondern anfänglich mit zunehmender Färbung bis zu einem bestimmten Sattwert ansteigt. Diese Werte sind in der Tabelle 2 durch Klammern gekennzeichnet; leider ist die Erregung hier meist schon so gering, daß eine ähnliche Sicherheit wie bei den niedrigeren Temperstufen nicht erreichbar war. Sicher steht aber jedenfalls, daß der *Eintritt des Sattwertes der spezifischen Höchsterregung* noch merklich *unterhalb des Färbungssattwertes* erreicht wird;

Tabelle 2.

Einfluß des Temperns auf die Sattwerte der spezifischen Höchsterregung verschiedener Steinsalzarten in Zimmertemperatur.

Kristall Nr.	Ungetempert 20°	Je 6 Stunden aufeinanderfolgend getempert bei							Fig.
		200°	300°	400°	500°	600°	700°	780° C	
2 I	17	18	18,5	21	20	9	(4,5)	(2,5)	7
4	13	14,5	16	15	16	9,5	(4)	(2)	6
7 I	16	15	19	15	15	11	(6,5)	(2,5)	6
8 a	19,5	20,5	22	16,5	16	15,5	(7)	(3)	6
8 b	17,5	17	19	19	17,5	(13,5)	(11)	(4)	7

in einem Falle (Nr. 7 I) war auch deutlich, daß der Erregungssattwert bei 700° C-Temperung von einer geringeren Färbung an eingetreten war wie bei 780° C-Temperung. Es ist also denkbar, daß die Erregung auch bei unvorbehandelten oder mäßig getemperten Kristallen ein Anwachsen bis zu einem Sattwert zeigt; dieses anfängliche Anwachsen der spezifischen Erregung müßte dann im Gebiet so schwacher Färbungen gelegen sein, daß seine Feststellung mit den hier benutzten Mitteln nicht möglich war.

Bei den Versuchen mit weiter fortgesetzter Temperung (Fig. 7) nahm die Erregung bis zum völligen Verschwinden ab. Ob hier tatsächlich keine Erregung mehr möglich ist oder während der Zeit zwischen Erregungsversuch und Absorptionsmessung ein völliges Abklingen der Erregung stattfindet, allenfalls in Verbindung mit den Phosphoreszenzerscheinungen, konnte nicht entschieden werden. Daß die für die niedrigeren Temperstufen beschriebenen Änderungen der Erregungseigenschaften mit Änderungen der Abklingungsgeschwindigkeit der Erregung zusammenhängen würden, darf nach den gemachten Erfahrungen jedenfalls als sehr unwahrscheinlich gelten.

§ 5. Einfluß mechanischer Verformung. Nach den älteren Ergebnissen über die Färbung von NaCl-Einkristallen mit Radiumstrahlen sind zwei verschiedene Wirkungen der plastischen Verformung zu unterscheiden[1]): a) Veränderung einer bereits vorhandenen *Färbung* durch die Verformung; b) Beeinflussung der *Färbbarkeit*, d. h. der Ultraviolettabsorption, noch ungefärbter Kristalle. Wie die Versuche gezeigt haben, wird *in beiden Fällen* die *Spektralverteilung der Färbungen durch die Verformung nicht beeinflußt*, auch die Halbwertsbreite der Absorptionsbande zeigt keine sichere Veränderung, solange keine merkliche „lichtelektrische Koagulation" der Farbzentren stattfindet. Die Verformung wurde im Dunkeln durch stetig erhöhten gleichmäßigen Druck senkrecht zur flächengrößten Würfelebene der Versuchsplättchen bewirkt.

a) Mechanische Beeinflussung der Färbungen. Der Einfluß zunehmenden Druckes senkrecht zur Würfelebene auf bereits vorhandene Färbungen wurde an Kristallen S 4 und Nr. 8 VI geprüft. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten im Bandenmaximum (465 $m\mu$) von der mechanischen Vorbehandlung zeigt Fig. 9. Man sieht, daß in allen Fällen eine deutlich markierte „*photochemische*" *Elastizitätsgrenze* besteht, die an zwei praktisch übereinstimmenden Schmelzflußkristallen S 4 (H. Schubert) etwas ober-

[1]) A. Smekal, Wiener Anz. 1927, S. 22, 46; Como-Kongreßakten 1928, Bd. 1, S. 181.

halb 40 g/mm², bei den stärker verschiedenen Kristallen Nr. 8 VI übereinstimmend um 300 g/mm² gelegen ist. Die Verringerung des maximalen Absorptionskoeffizienten erfolgt jenseits der „Elastizitätsgrenze" in allen Fällen zunächst linear mit dem Druck. Zum Vergleich der photochemischen Elastizitätsgrenzen für *Druck* senkrecht zur Würfelebene mit den für *Zug* bestimmten mechanischen Streckgrenzen (Tabelle 2, § 3) sei bemerkt, daß die mechanischen Streckgrenzen für Zug und Druck miteinander übereinstimmen. Die photochemische Elastizitätsgrenze des (vorverfestigten) Heilbronner Steinsalzes Nr. 8 VI liegt demnach in der Nachbarschaft der mechanischen Streckgrenze, jene des verformungsfreien Schmelzflußkristalls dagegen sehr viel niedriger[1]), so daß *die photochemische Elastizitätsgrenze hier einen bedeutend empfindlicheren Nachweis des Plastizitätsbeginns ermöglicht wie der mechanische Zugversuch.*

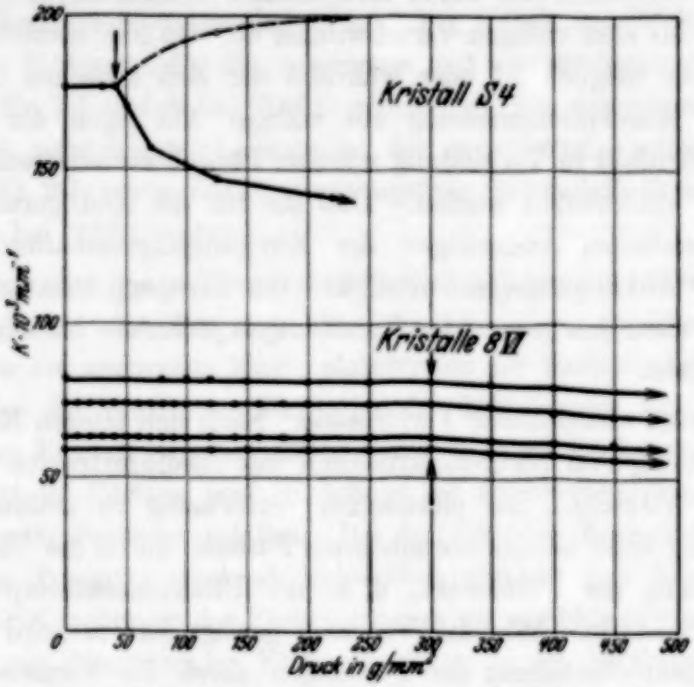


Fig. 9. Beeinflussung der Maximalabsorption ultraviolettgefärbter Steinsalzkristalle durch homogene Druckbeanspruchung. Die Lage der „photochemischen Elastizitätsgrenze" ist durch Pfeile gekennzeichnet. Strichliert: Zunahme der Färbbarkeit von S 4.

Die Abnahme der Maximalabsorption erregungsfreier Kristalle Nr. 8 VI jenseits der photochemischen Elastizitätsgrenze war von keinem Auftreten meßbarer Erregung gefolgt.

[1]) Vgl. dazu die Ergebnisse an Kaliumhalogenid-Schmelzflußkristallen von W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932.

b) Mechanische Beeinflussung der Färbbarkeit. Bei schwer entfärbbaren natürlichen Kristallen (Nr. 11) kann ein Vergleich der Färbbarkeiten bei verschiedenen Verformungsgraden nur an verschiedenen sich möglichst gleichartig verhaltenden, benachbart entnommenen Spaltplättchen durchgeführt werden. Die leichte Entfärbbarkeit der Schmelzflußkristalle dagegen erlaubt, die Versuche *am gleichen Kristallplättchen* anzustellen. Das Plättchen wird nach jedesmaliger Entfärbung mit Tages- oder Bogenlicht in jeder weiteren Verformungsstufe mit der gleichen Dosis Funkenlicht neu gefärbt; wird die Entfärbung erst nach der nächsten Verformung vorgenommen, dann kann am selben Objekt gleichzeitig auch noch die zugehörige Färbungsabnahme ermittelt werden, was zu ebensolchen Resultaten führt wie den bereits vorstehend besprochenen (S 4).

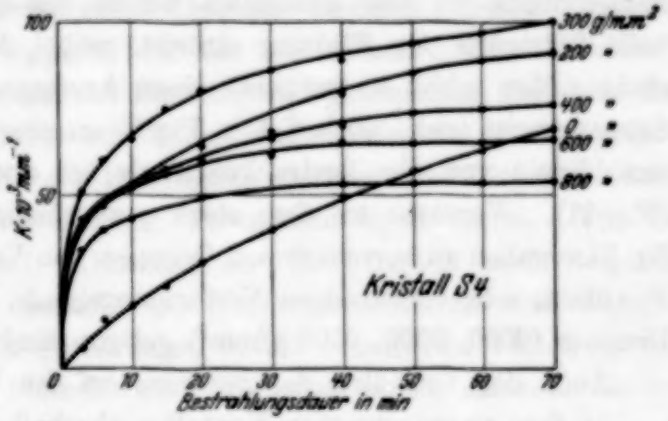


Fig. 10. Anstieg der unerregten Maximalabsorption eines Steinsalzplättchens mit der Dauer der Ultraviolettbestrahlung in aufeinanderfolgenden Verformungsstufen.

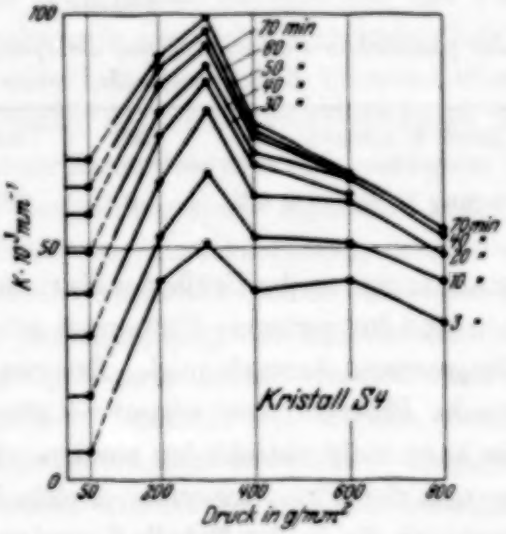


Fig. 11. Abhängigkeit der durch Ultraviolettbestrahlung verschiedener Dauer erzeugten unerregten Maximalabsorption eines Steinsalzplättchens (vgl. Fig. 10) von der mechanischen Vorbehandlung.

Die *Änderung der Maximalabsorption der Färbungen mit der plastischen Verformung* ist in Fig. 10 in Abhängigkeit von der Dauer der färbenden Ultraviolettbestrahlung dargestellt, in Fig. 11 ist die Druckabhängigkeit der Färbungen gleicher Bestrahlungsdosis wiedergegeben. Der allgemeine Verlauf der Erscheinung (S 4, Nr. 11) stimmt überein mit den Vorgängen bei getemperten Kristallen jenseits der Temperstufe minimaler Färbungs-

intensität (§ 4). Die Steilheit des Anfangsanstieges der Kurven in Fig. 10 nimmt für den untersuchten Verformungsbereich mit der Verformung — vielleicht nur vorübergehend — zu; der weitere Kurvenverlauf verflacht immer mehr, so daß schließlich bereits für geringe Bestrahlungsdosen volle Sättigung der Färbung eintritt, wobei der Sattwert immer tiefer rückt. Man erhält so zunächst einen Anstieg der Färbbarkeit über den Ausgangswert (siehe auch S 4 in Fig. 9) zu einem Maximum, das für S 4 unabhängig von der Bestrahlungsdosis bei etwa 300 g/mm² gelegen ist (Fig. 11). Versuche an dem stark vorverfestigten Bachmuter Steinsalz Nr. 11 ergaben an verschiedenen Gruppen von Versuchsplättchen für dieses Maximum sehr verschiedene Verformungsgrade, die bei merklich höheren Drucken (2000, 3500, 5500 g/mm²) gelegen sind (H. Schubert).

Auch das Verhalten der *Erregung bei den Verformungsversuchen* entspricht dem an getemperten Kristallen oberhalb der Temperstufe kleinster Färbungsintensität. Die an Schmelzflußkristallen S 4 erhaltenen spezifischen Erregungen (§ 3) sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind

Tabelle 3.

Einfluß der plastischen Verformung auf die spezifische Höchsterregung von NaCl-*Schmelzflußkristallen* S 4.

Druck in g/mm²	20	200	300	400	600	800
Höchsterregung in % .	4,5	6	(5)	(4)	(3)	0

wieder unabhängig von der Größe der Maximalabsorption; bei stärkeren Verformungen sind für geringere Färbungen allerdings auch wieder Anzeichen für ein langsameres Anwachsen der Erregung festgestellt. Die anfänglich nur schwache *Phosphoreszenz nimmt mit steigender Verformung deutlich zu.* Auch hier kann nicht entschieden werden, ob zwischen dem Verhalten der Erregung und der Phosphoreszenz direkte Beziehungen vorhanden sind; ebensowenig, ob die in der Tabelle 3 gezeigte Abnahme der Erregung mit dem Verformungsdruck etwa mit einer Beschleunigung des spontanen Abbaues der Erregungszustände zusammenhängt.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse. Die vorstehenden Resultate belegen eindeutig, daß die *Ultraviolettfärbung und Erregung* von Steinsalzkristallen *strukturempfindliche Kristalleigenschaften* darstellen. Durch den Einfluß des Temperns und der plastischen Verformung erscheint *für das gleiche Kristallstück* nunmehr auf selbständigem neuem Wege sichergestellt, daß die beiden Erscheinungen mit dem Vorhandensein von Kristallbaufehlern zusammenhängen.

Die Temperversuche beweisen, daß auch schon durch geringe Änderungen der Wärmevergangenheit *Änderungen in den Eigenschaften der Kristallbaufehler* herbeigeführt werden und daß diese, mindestens bei hochgetemperten Kristallen, *irreversiblen Charakter* besitzen. Durch Vergleich mit dem Einfluß des Temperns auf die mechanischen Eigenschaften[1]) ergibt sich, daß die Abnahme der Färbung und gleichzeitige Zunahme der spezifischen Erregbarkeit bis zur Temperstufe geringster Färbung (400 bis 600° C) vorwiegend mit der Beseitigung mechanischer Unvollkommenheiten, z. B. durch Vorverfestigung, zusammenhängen dürfte. Für die Zunahme der Färbbarkeit, Abnahme der Erregbarkeit und steigende Phosphoreszenzfähigkeit oberhalb des Färbungsminimums sind dagegen im wesentlichen nur mehr Änderungen in der räumlichen Verteilung der im Kristall enthaltenen Fremdatome verantwortlich zu machen, die auf beginnende Einstellung von Hochtemperaturgleichgewichten zurückzuführen sind. Zugunsten der durch solche Vorgänge bedingten Veränderung und *Vermehrung* der Kristallbaufehler spricht jedenfalls, daß eine qualitativ gleichartige Beeinflussung der Färbbarkeit, Erregbarkeit und Phosphoreszenzfähigkeit auch durch zunehmende plastische Verformung bewirkt wird.

Wegen der Entstehung der Färbungen durch Ultraviolettbestrahlung bei gleichzeitigem Vorhandensein des entfärbend wirkenden intensiven sichtbaren Funkenlichtes sind die Ergebnisse über den Anstieg der Färbungsintensität mit zunehmender Bestrahlungsdosis wesentlich auf eine *Überlagerung von Färbung und Entfärbung* zurückzuführen, deren quantitative Behandlung späterer Gelegenheit vorbehalten bleiben soll. Auch ohne diese ist zu sehen, daß der steile Anfangsanstieg der meisten Färbungskurven (Fig. 1 bis 3, 5, 10), somit die *geringeren Konzentrationen von Farbzentren, geringe Entfärbungsempfindlichkeit* besitzen, der weitere, weniger steile Anstieg — die *größeren Konzentrationen von Farbzentren* — hingegen deutlich *zunehmende Entfärbungsempfindlichkeit*. Nachdem die Entfärbung und ebenso die „lichtelektrische Ortsveränderung" der Farbzentren im wesentlichen auf lichtelektrisch ausgelöster *Elektronenwanderung durch Kristallgitterteile*[2]) beruhen, muß dafür neben den individuellen Eigenschaften der Kristallbaufehler hauptsächlich der *mittlere räumliche Abstand der Kristallbaufehler* sowie der *jeweilige mittlere räumliche Abstand der in ihnen befindlichen Farbzentren* maßgebend sein[3]). Färbungen großer Entfärbungsempfindlichkeit werden in der Tat ganz allgemein durch Schaffung besonders

[1]) F. Blank, a. a. O.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, a. a. O.
[3]) A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932.

dicht liegender Kristallbaufehler begünstigt, nämlich durch intensive Temperung und plastische Deformation, wo die fortschreitende Verflachung der Färbungskurven zu Sättigungskurven mit abnehmenden Sattwerten offensichtlich auf immer stärkeres Überwiegen der Entfärbung zurückzuführen ist[1]). Die Entfärbungsempfindlichkeit der Färbungen ändert sich dabei durchaus allmählich, wie überhaupt in keinem Falle von irgendwelchen Farbzentren bestimmter und unveränderlicher „Stabilität" gesprochen werden könnte.

Die Entfärbungseigenschaften der Färbungen werden nach dem Vorstehenden sicherlich wesentlich durch die jeweilige Beschaffenheit der Nachbarschaft der Farbzentren im Kristall beeinflußt; eine Abhängigkeit von den individuellen Eigenschaften der Kristallbaufehler, in denen sie sich befinden, würde hier noch besonders nachzuweisen sein. Wenn die *Erregungszentren* durch lichtelektrische Ortsveränderung aus *Nichterregungszentren* hervorgehen, dann sind zumindest die „erregten" gegenüber den „unerregten" Farbzentren als *Farbzentren verschiedener Qualität* aufzufassen[2]). In Anbetracht des Bestehens konstanter spezifischer Höchsterregungen bis zu 22% der unerregten Färbungen, ist die *Konzentration der Orte möglicher Erregungszentren in den Kristallbaufehlern mindestens von gleicher Größenordnung wie jene der ebendort befindlichen Nichterregungszentren.* Die örtliche Unterscheidung dieser beiden Arten von Farbzentren wird durch die *quantitativ verschiedene Beeinflussung der Färbung und Erregung durch Temperung und plastische Verformung* auch selbständig gerechtfertigt.

Die Verminderung bereits vorhandener Färbungen durch plastische Deformation ist bei den vorliegenden Versuchen nunmehr auch für *homogene Druckverformung* bestätigt worden, wobei der Eintritt der Gleitebenenbildung mit der „photochemischen" Elastizitätsgrenze unmittelbar zusammengeht. Es bestätigt sich somit von neuem, daß *die Gleitebenenbildung durch Kristallbaufehler hindurchführt* (Smekal). *Die Spektralverteilung der verbleibenden Färbung sowie der zusätzlichen Färbung infolge der nunmehr gesteigerten Färbbarkeit bleibt unverändert*; die übrigen Färbungseigenschaften ändern sich nur allmählich, so daß für die Entstehung neuartiger Farbzentren bzw. Kristallbaufehler hier keine Anhaltspunkte gegeben sind.

---

[1]) Bei starker Vermehrung der Kristallbaufehler könnte daraufhin auch eine Abnahme der Steilheit des Anfangsanstiegs der Färbungskurven erwartet werden, was möglicherweise in Fig. 10 an dem mit 800 g/mm² verformten Kristall S 4 vorliegt.

[2]) A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932.

§ 7. Beziehungen zu älteren Ergebnissen verwandter Art. Ein direkter Zusammenhang mit den vorliegenden Resultaten besteht für die am gleichen Kristallmaterial von Rexer untersuchte Eindiffusion von Natriumdampf und ihre *ultramikroskopischen* Ergebnisse[1]). Die zunehmende Vermehrung und Verfeinerung der Kristallbaufehler durch intensive Temperung und plastische Verformung, die hier aus den Eigenschaften der amikroskopischen „subtraktiven" Ultraviolettfärbungen erschlossen wird, findet dort mittels der „additiven" kolloidalen Natriumfärbungen ihre unmittelbare Bestätigung.

Der Einfluß des Temperns und plastischer Deformation auf „subtraktive" Steinsalzfärbungen wurde bisher, abgesehen von den Temper-Vorversuchen von Matthäi mit Ultraviolettfärbungen[2]), nur für Einzelbeispiele geprüft, und zwar an Färbungen, die durch Röntgenstrahlen, Kathoden- oder Radiumstrahlen erhalten wurden, so daß die Kristalle hierdurch innerliche Zerstörungen erlitten haben mußten. Die Eigenschaften der benutzten Kristalle waren nicht näher definiert, die „Erregung" wurde in keinem Falle untersucht bzw. berücksichtigt, der Anteil „lichtelektrischer Koagulation" nicht genauer verfolgt und abgetrennt; gegenüber den obigen haben diese Versuche andererseits den Vorzug, daß während der färbenden Bestrahlung keine so starke lichtelektrische Entfärbung stattgefunden haben dürfte.

Die Temperwirkung wurde an Friedrichshaller Steinsalz und an Schmelzflußkristallen von H. Pauli geprüft[3]); es wurden stets verschiedene Kristallplättchen benutzt, die Färbung mit *einer* bestimmten Bestrahlungsdosis hergestellt und die durch thermische Dunkelentfärbung bei 200° C bewirkten Absorptionsänderungen in Zimmertemperatur photometrisch für drei Wellenlängen bestimmt, wovon hier nur 460 mμ von Interesse ist. Die Temperwirkung der Entfärbungsbehandlung (200° C, bis zu einer Stunde Gesamtdauer) wurde nicht kontrolliert; sie könnte nach unseren Ergebnissen allenfalls bereits etwas fühlbar sein. Das Friedrichshaller Salz zeigte nach sechstägigem Tempern bei 300° C Zunahme der Färbung, viel stärker nach fünfstündigem Tempern bei 650° C, letzteres im Einklang mit unseren systematischen Ergebnissen. Die Entfärbungsempfindlichkeit nahm im gleichen Sinne zu, was für Dunkelentfärbung — mit oder ohne Vermittlung

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931; ZS. f. Phys. **76**, im Druck 1932.
[2]) R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931, § 7, Fig. 9.
[3]) H. Pauli, Wiener Ber. **140** [2a], 321, 1931; ältere qualitative Angaben bei E. Jahoda, Wiener Ber. **135** [2a], 675, 1926; F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

von Elektronenbewegungen — tatsächlich auch einer Vermehrung und Verkleinerung der Kristallbaufehler entsprechen würde. Folgt auf das erstmalige Tempern bei 650° C (5 Stunden) ein weiteres bei 300° C (6 Tage), so liegt bei Pauli das optische Verhalten zwischen den Ergebnissen mit den getrennten Einzeltemperungen, woraus auf eine Reversibilität der Kristallbaufehlerbeschaffenheit geschlossen wird. Nach unseren Versuchen bleibt dieser Schluß ungewiß, nachdem die Verhältnisse oberhalb und unterhalb der bei Pauli unbekannten Temperstufe geringster Färbung, nur für eine *einzige* Bestrahlungsdosis geprüft, unter Umständen ähnliche Färbungen ergeben könnten. An Schmelzflußkristallen wurde nur der Einfluß von ein- bzw. sechstägigem Tempern bei 300° C untersucht; die zunehmende Verringerung der Färbung und Entfärbungsempfindlichkeit entspricht in Anbetracht der längeren Temperzeit durchaus den in Fig. 8 angedeuteten Ergebnissen am Kahlbaum-Schmelzflußkristall S 4.

Die Abnahme der Färbung, Zunahme der Färbbarkeit und Entfärbungsempfindlichkeit durch mechanische Verformung wurde für plastisch gebogene und gepreßte Kristalle bisher nur qualitativ mitgeteilt[1]). Den Einfluß von Druck- und Biegungsverformung auf das lichtelektrische Leitvermögen röntgengefärbter, ungetemperter oder getemperter Bachmuter Steinsalzkristalle hat Podaschewsky untersucht[2]). Die mit zunehmender Verformung beobachtete Abnahme der lichtelektrischen Leitfähigkeit entspricht der Abnahme der Färbung durch Verminderung der lichtelektrisch empfindlichen Farbzentren[3]). Eine „lichtelektrische Elastizitätsgrenze" wurde nicht bestimmt, doch liegt die kleinste, bei Podaschewsky angegebene wirksame Druckspannung mit 62 g/mm² in dem hier gefundenen Druckentfärbungsbereich (> 40 g/mm²). Die Spektralverteilung der inneren lichtelektrischen Wirkung ergab, abweichend von der hier erhaltenen Unveränderlichkeit, eine Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande im verformten Kristall bis etwa 500 mμ; sie könnte vielleicht elektrischen Ursprungs sein, zumal auch für die lichtelektrische Leitfähigkeit unverformter Kristalle Abweichungen von der normalen Spektralverteilung angegeben werden, falls Gegenspannungsbildung vorliegt[4]).

---

[1]) A. Smekal, Wiener Anz. 1927, S. 22, 46; Die Naturwissensch. **16**, 760, 1928; K. Przibram, Wiener Ber. **136** [2a], 43, 435, 1927; **137**, 409, 1928.

[2]) M. N. Podaschewsky, Die Naturwissensch. **16**, 653, 1928; ZS. f. Phys. **56**, 362, 1929; **65**, 799, 1930.

[3]) Vgl. A. Smekal, Die Naturwissensch. **16**, 760, 1928.

[4]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932.

Zusammenfassung.

1. Durch den Einfluß von Temperung und plastischer Verformung auf das optische Verhalten der Ultraviolettfärbung und Erregung von Steinsalzkristallen wird für verschiedene Kristallarten am einzelnen Kristallstück gezeigt, daß diese Erscheinungen strukturempfindliche Kristalleigenschaften darstellen.

2. Die Beeinflussung der Färbung und Erregung betrifft nur deren Stärke, gemessen durch die Absorptionskoeffizienten im Maximum (465 mμ) der Absorptionsbande; ihre Spektralverteilungen, insbesondere die Halbwertsbreite der Absorptionsbande des unerregten Kristalls, bleiben unverändert.

3. Die Höchsterregung, gemessen durch die maximale reversible Erniedrigung der Absorptionskonstante im Bandenmaximum des unerregten Kristalls, ändert sich, allenfalls erst von einer bestimmten Mindestfärbung aufwärts, proportional der maximalen Absorptionskonstante des unerregten Kristalls. Die spezifischen Höchsterregungen sind vom Kristallmaterial abhängig und mit seiner thermischen oder mechanischen Vorbehandlung veränderlich. Sie betragen für unvorbehandelte Kristalle zwischen 5 und 20%.

4. Die durch intensive Temperung oder plastische Verformung bewirkte starke Vermehrung der Kristallbaufehler verursacht erwartungsgemäß eine qualitativ gleichartige Zunahme der Färbbarkeit mit Ultraviolett sowie der Empfindlichkeit gegen lichtelektrische Entfärbung durch sichtbares Licht.

5. Die „photochemische Elastizitätsgrenze" für Druck senkrecht zur Würfelebene liegt für Steinsalz-Schmelzflußkristalle (H. Schubert) unterhalb 50 g/mm², für natürliches Heilbronner Steinsalz bei 300 g/mm².

Herrn Prof. A. Smekal danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für dauernde Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, April 1932.

Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III.

Von **Erich Hückel** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1932.)

Es wird die Elektronenkonfiguration ungesättigter und aromatischer Verbindungen nach den in früheren Arbeiten des Verfassers benutzten Ansätzen und Methoden untersucht. Der Vergleich der Elektronenkonfigurationen der verschiedenen Verbindungen einerseits mit gewissen Abstufungen in deren chemischem Verhalten andererseits (insbesondere Addition von Alkali) scheint zu zeigen, daß das eingeschlagene Verfahren zur Behandlung der Elektronenstrukturen nicht nur grobe Aussagen über die verschiedene Stabilität der Verbindungen (etwa Unbeständigkeit von Ketten $C_n H_{n+2}$ mit ungerader Gliedzahl), wie sie auch das Valenzstrichschema voraussehen läßt, zu machen vermag, sondern auch feinere Abstufungen im chemischen Verhalten der aromatischen und ungesättigten Verbindungen deuten kann.

In zwei vorangehenden Mitteilungen[1]) wurde die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Ringverbindungen eingehend untersucht, und das besondere aromatische Verhalten des Benzols mit einer Art abgeschlossener Elektronengruppe von 6 $[p]_h$-Elektronen („Doppelbindungselektronen") in Zusammenhang gebracht. Die in jenen Arbeiten zugrunde gelegten, auf mehr qualitative Überlegungen und chemische Erfahrungen gestützten Annahmen über die besondere Behandlung der $[p]_h$-Elektronen (Elektronen, deren Eigenfunktion einen Knoten in der Ringebene hat) wurden kürzlich von Hund[2]) in allgemeinerem Zusammenhang weiter begründet.

Es wurde in den Arbeiten des Verfassers gezeigt, daß für die Behandlung der Wechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen im Ring diejenige Methode an-

---

[1]) Erich Hückel, Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem:
I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. ZS. f. Phys. **70**, 204, 1931.
II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. ZS. f. Phys. **72**, 310, 1931.
Im folgenden als I und II zitiert.

Berichtigung zu II: Auf S. 318, zweite Zeile nach Formel (7) lies v_0 statt v_0'; S. 321 in Formel (12a) lies ψ_{s^3+} statt ψ_{s^0+}; S. 323, Anm. 1, dritte Zeile lies „induziert" statt „reduziert"; S. 326, zweite Zeile von unten lies H-Atom statt H^+; S. 331, in der Mitte der Seite lies $Q_0 = 20000 - 20500$ statt $10000 - 20500$.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 1932; **73**, 565, 1932; im folgenden als Hund I, II zitiert.

gemessen ist, welche zuerst von Bloch[1]) für die Wechselwirkung der Elektronen in Metallen angewendet wurde, und die Eigenfunktionen und Eigenwerte eines Elektrons im Felde der Kerne und der übrigen Elektronen unter Vernachlässigung der Austauschwirkungen im Sinne der für Atome von Hartree[2]) entwickelten Methode bestimmt. Die Eigenfunktionen werden dabei durch Linearkombinationen der Eigenfunktionen des Elektrons bei den einzelnen Atomen angenähert[3]).

Die auf diese Weise erhaltene Elektronenstruktur des Benzols war, wie in II gezeigt wurde, auch imstande, das Verhalten von substituierten Benzolen, in denen die Elektronenstruktur in bestimmter Weise gestört ist, bei Substitutionsreaktionen zu deuten[4]).

Die Aufgabe der vorliegenden Mitteilung soll sein, jenes Verfahren zur Bestimmung der Elektronenstruktur auf die sogenannten *kondensierten Ringsysteme (Naphthalin, Anthracen, Phenanthren)*, das *Diphenyl*, sowie auf *ungesättigte Ketten (konjugierte Systeme)* der Form C_nH_{n+2} auszudehnen, um das theoretische Verständnis der aromatischen und ungesättigten Verbindungen zu vertiefen. Die Behandlung der sogenannten freien Radikale behalten wir einer späteren Mitteilung vor.

Wir bestimmen zunächst die Elektronenkonfiguration der genannten Verbindungen, um nachher Zusammenhänge zwischen den Verschiedenheiten dieser Konfigurationen einerseits und denjenigen der Stabilität dieser Verbindungen und ihres chemischen Verhaltens andererseits zu diskutieren.

1. Bestimmung der Elektronenkonfigurationen.

a) Voraussetzungen für die Berechnung. Wir nehmen die Atomanordnung in allen in Rede stehenden Verbindungen als eben an, wobei wir uns vorstellen, daß diese ebenen Anordnungen durch die Ladungsverteilung der $[p]_h$-Elektronen mit dem Knoten der Eigenfunktionen in der Ebene der Atome stabilisiert sind[5]). Die ebene Anordnung ist zwar im Falle der *Ketten* sowie des *Diphenyls* aus chemischen Tatsachen nicht zu beweisen.

---

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

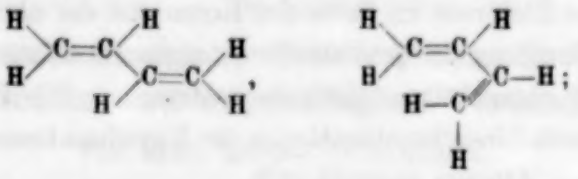
[2]) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 426, 1928; F. A. Gaunt, ebenda S. 326.

[3]) Das Verfahren ist in den Hundschen Arbeiten I und II als Auffassung 1c) bezeichnet.

[4]) Auf Einwände, welche neuerdings von A. Lapworth und R. Robinson (Nature **129**, 278, 1932) gegen diese Arbeit gemacht wurden, denke ich an anderer Stelle zurückzukommen.

[5]) Vgl. E. Hückel, ZS. f. Phys. **60**, 423, 1930; ferner auch F. Hund, I.

So sollte es z. B. im Falle des Butadiens C_4H_6 bei Stabilität der ebenen Anordnung zwei Formen der Kette geben:



es ist aber nur eine bekannt. Daraus ist zu schließen, daß die Stabilisierung der ebenen Anordnung gegen eine Verdrehung der beiden Molekülhälften um die mittlere C—C- („Einfach"-) Bindung nicht groß genug ist, um den Übergang der einen Form in die andere so weit zu verhindern, daß beide Formen chemisch isoliert werden können. Hingegen besteht, wie aus dem Vorhandensein von Isomeren substituierter Butadiene folgt, Stabilität gegen eine Verdrehung um die beiden äußeren C=C- („Doppel-") Bindungen. In der Tat ist die Ladungsdichte der $[p]_A$-Elektronen an der Stelle der mittleren Bindung kleiner als an denjenigen der äußeren[1]), mithin wird dort auch die stabilisierende Wirkung geringer sein. Sie muß aber, wenn unsere Vorstellungen zutreffen, auch dort vorhanden sein, da auch dort die $[p]_A$-Elektronen zur Ladungsdichte beitragen; die Aufteilung des konjugierten Systems in lokalisierte Bindungen (zwei Doppel- und eine Einfachbindung) hat ja, wie in I gezeigt wurde, nur einen beschränkten Sinn.

Zur Berechnung der Elektronenstruktur für die stabile ebene Lage brauchen wir nun aber nicht zwischen den beiden obigen Formen zu unterscheiden, da wir uns durchweg konsequent darauf beschränken, Wechselwirkungen nur zwischen Nachbaratomen zu berücksichtigen. Dann werden wir auch für beide Formen die Winkel zwischen den Valenzrichtungen stets als dieselben ansehen dürfen[2]).

Ganz entsprechend wie bei den Ketten liegen die Verhältnisse beim *Diphenyl*. Bei substituierten Diphenylen sind Isomere, die durch eine relative Verdrehung der beiden Ringe um die sie verbindende Gerade auseinander hervorgehen, nur in solchen Fällen bekannt, in denen neben den mittleren C-Atomen voluminösere Substituenten substituiert sind[3]).

---

[1]) Siehe I, S. 270.

[2]) Nach Hund, II, S. 572, betragen die Winkel zwischen den Valenzrichtungen an den C-Atomen je 120°; sollte dies (wegen der Nichtäquivalenz der C—C-, C=C-, C—H-Bindungen sowie des Einflusses entfernterer Gruppen) nicht genau zutreffen, so ändert sich dadurch an den Resultaten nichts Wesentliches.

[3]) Siehe z. B. G. Wittig, Stereochemie, S. 101. Leipzig 1930; W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, S. 44. Leipzig 1931.

Dann liegen die beiden Ringe nicht in einer Ebene. In den anderen Fällen besteht sogenannte „freie Drehbarkeit". Wie beim obigen Beispiel des Butadiens nehmen wir trotzdem die ebene Anordnung als die stabile an, da die Rechnung für ebene Anordnung ergibt, daß ebenso wie dort bei ebener Anordnung die $[p]_h$-Elektronen an der Stelle der Valenz zwischen den mittleren C-Atomen zur Ladungsdichte — wenn auch weniger als bei einer Doppelbindung — beitragen und sie daher im Sinne unserer Vorstellung stabilisieren müssen, wenn auch nicht genügend, um Isomere trennen zu können. Diese Voraussetzung wird nachträglich eine weitere Stütze darin finden, daß sich chemisch die beiden Phenyle des Diphenyls anders verhalten als Phenyle, die durch aliphatische Gruppen voneinander getrennt sind (siehe weiter unten, S. 642, Anm. 2).

Bei den *Ringen* $C_n H_n$ mit von sechs stark abweichender Gliedzahl bleibt aber fraglich, ob die Anordnung wirklich eben ist, wie weit also den unter der Annahme ebener Anordnung (mit Winkeln $\neq 120^0$!) erhaltenen Resultaten eine reale Bedeutung zukommt.

Unter den angegebenen Voraussetzungen ist das Verfahren zur Bestimmung der Elektronenkonfiguration, d. h. der Eigenwerte und Eigenfunktionen der $[p]_h$-Elektronen dann stets dasselbe wie in I. Bedeutet wie dort (S. 242) V den wirklichen Potentialverlauf des „Hartreepotentials" und U_f den gedachten Potentialverlauf für das f-te Atom allein, ferner ψ_f die Eigenfunktion des tiefsten Eigenwertes eines $[p]_h$-Elektrons in diesem Potential U_f, so sind [bei Beschränkung auf die Wechselwirkung benachbarter Atome (f und $f \pm 1$)] für die Wechselwirkung die positiven Größen

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= -\int (V - U_f)\, \psi_f^2\, d\tau \qquad \text{(Coulombsche Wechselwirkung)} \\ \beta &= -\int (V - U_f)\, \psi_f\, \psi_{f+1}\, d\tau \quad \text{(Resonanzwechselwirkung)} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

maßgebend. Die Eigenfunktionen χ eines $[p]_h$-Elektrons im Felde aller Kerne und übrigen Elektronen werden angesetzt als:

$$\chi = \sum_f \alpha_f \psi_f. \tag{2}$$

Die zu den χ gehörigen Energiestörungen ΔW infolge des Übereinandergreifens der Potentialfelder und Eigenfunktionen benachbarter Atome bestimmen sich dann in bekannter Weise aus einem Säkularproblem. Dessen Grad, und damit die Zahl der durch die Wechselwirkung sich ergebenden Zustände (die eventuell teilweise miteinander entartet sein können) ist gleich der Zahl der C-Atome = der Zahl der $[p]_h$-Elektronen. (Letzteres in den von uns hier betrachteten Fällen.) Im Falle offener Ketten hätte man genau genommen für die endständigen C-Atome mit einem etwas anderen $\alpha' < \alpha$

zu rechnen als für die übrigen. Indessen werden wir von dieser Komplikation, die keine wesentliche Änderung der Resultate bedingt, solange $(\alpha - \alpha')/\beta \lessapprox 1$ ist, absehen[1]). Im Falle kondensierter Ringsysteme, wie z. B. des Naphthalins, hätte man ferner für die mittleren C-Atome („Verzweigungsstellen der Ringe") ein etwas anderes α und β anzunehmen als für die übrigen C-Atome. Indessen werden wir den Einfluß dieses Unterschiedes vernachlässigen. Ihn zu berücksichtigen, würde nicht nur die Rechnungen außerordentlich komplizieren, sondern wäre auch an sich ohne großen Wert, da man damit nur neue Konstanten einführen würde, über die man nichts aussagen kann.

Beim Vergleich von *Ringen* verschiedener Gliedzahl ist zu beachten, daß wegen der verschiedenen Valenzwinkel α und β von der Gliedzahl abhängen und ferner bereits ein Unterschied in der Energie der Einfachbindungen vorhanden sein wird.

b) Resultate der Berechnung der Elektronenkonfigurationen. α) Die einzelnen Elektronenzustände. Die Aufstellung der Säkularprobleme und die Durchführung ihrer Auflösungen geben wir im Anhang. Wir fassen hier gleich die Resultate zusammen, in der Weise, daß wir zunächst für die Ringe C_nH_n, die kondensierten Ringsysteme Naphthalin, Anthracen, (Pbenanthren), das Diphenyl und für die offenen Ketten C_nH_{n+2} mit gerader und ungerader Gliedzahl die erhaltenen Energiestörungen und Eigenfunktionen der verschiedenen Elektronenzustände der $[p]_h$-Elektronen angeben. Für die kondensierten Ringsysteme und das Diphenyl beschränken wir uns betreffs der Eigenfunktionen auf eine figürliche Darstellung ihrer räumlichen Symmetrien. In den Fig. 1 bis 4 sind die eingezeichneten Linien die Schnittlinien der Knotenflächen mit der Ebene des Moleküls, welche (auf jeder Seite der Molekülebene) Gebiete positiver und negativer Werte der Eigenfunktionen (schraffiert bzw. nicht schraffiert) voneinander trennen. In allen Fällen ist die Ebene des Moleküls Knotenebene. Im Falle der kondensierten Ringsysteme und des Diphenyls sind die Knotenlinien auch, wo sie gerade gezeichnet sind, in Wirklichkeit gekrümmt, außer wenn sie mit Symmetrieebenen des Moleküls zusammenfallen[2]). Wir haben sie gerade gezeichnet, damit leicht zu erkennen ist, wie sie mit denen des Benzols zusammenhängen. Die verschiedenen Zustände sind charakterisiert durch Angabe der Spiegelungssymmetrien in bezug auf die zur

[1]) Vgl. I, S. 265/66.

[2]) Im Falle des Anthracens sind außerdem die Knotenflächen stets dann alle eben, wenn die Symmetrieebene v_1, im Falle des Diphenyls, wenn v_2 Knotenfläche ist.

Ebene des Moleküls senkrechten Spiegelungsebenen (v_1, v_2) (siehe die ersten Bilder von Fig. 1 bis 4) und durch die Zahl der Knotenflächen (außer der Knotenfläche in der Molekülebene). So bedeutet z. B. (+ —, 5) einen Zustand, dessen Eigenfunktion spiegelungssymmetrisch in bezug auf v_1, spiegelungsantisymmetrisch in bezug auf v_2 ist und fünf Knotenflächen hat.

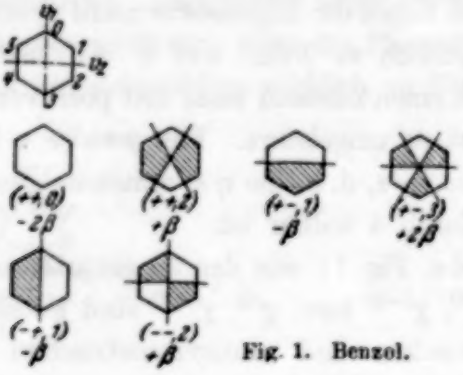


Fig. 1. Benzol.

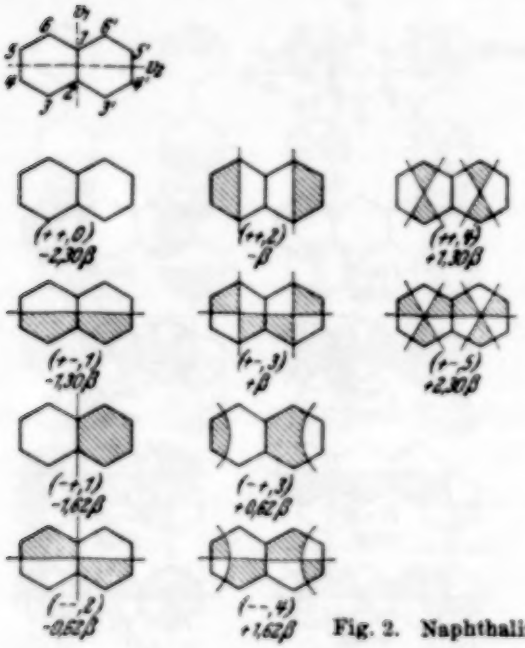


Fig. 2. Naphthalin.

Unter den Figuren stehen die jeweils zugehörigen Eigenwerte (Energiestörungen) abzüglich der Coulombschen Wechselwirkung. Die Eigenwerte haben nämlich in allen Fällen die Form

$$\Delta W = -\alpha + b\beta, \tag{3}$$

wo b ein Zahlenkoeffizient ist. Wir geben daher der Kürze halber die Größe

$$\eta = \Delta W + \alpha = b\beta, \tag{4}$$

d. h. den *Resonanzanteil der Energiestörung an. Zustände mit negativem η binden, Zustände mit positivem η lockern durch Resonanz.*

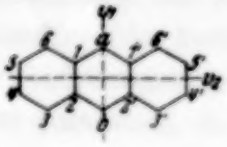
I. *Ringe* C_nH_n[1]).

$$\left.\begin{aligned} \eta^{(k)} &= -2\beta\cos\frac{2\pi k}{n} \\ \chi^{(k)} &= \frac{1}{\sqrt{n}}\sum_{f=0}^{n-1}\varepsilon_n^{fk}\varphi_f;\ \varepsilon_n = e^{\frac{2\pi i}{n}} \end{aligned}\right\} \begin{aligned} &k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm\frac{n-1}{2} && \text{für ungerades } n \\ &k = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, +\frac{n}{2} && \text{für gerades } n. \end{aligned} \quad (5)$$

Für *ungerades* n liegen die Eigenwerte nicht symmetrisch zu $-\alpha$, d. h. die η nicht symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor. Für $n = 3, 7, \ldots$ gibt es einen Zustand mehr mit positivem als mit negativem η, für $n = 5, 9, \ldots$ ist es umgekehrt. Für *gerades* n liegen die Eigenwerte stets symmetrisch zu $-\alpha$, d. h. die η symmetrisch zu Null. $\eta = 0$ kommt nur vor, wenn n durch 4 teilbar ist.

Für das *Benzol* s. Fig. 1; aus den zu entarteten Zuständen gehörigen Eigenfunktionen $\chi^{(1)}$, $\chi^{(-1)}$ bzw. $\chi^{(2)}$, $\chi^{(-2)}$ sind jeweils die in bezug auf v_1 spiegelungssymmetrischen und -antisymmetrischen Linearkombinationen eingezeichnet.

II. *Kondensierte Ringsysteme.*



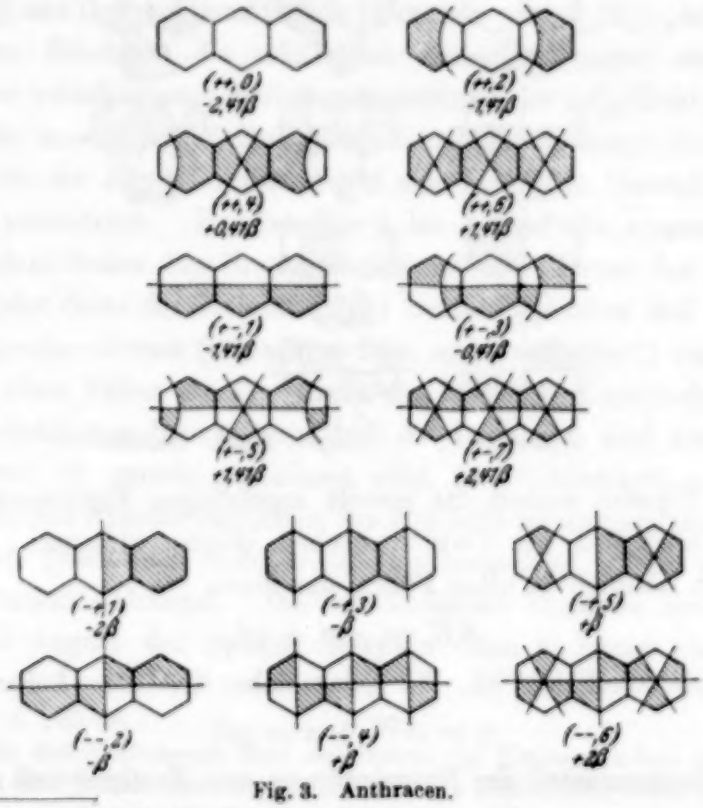


Fig. 3. Anthracen.

[1]) Berechnung siehe in I.

Phenanthren. Da für dieses das Säkularproblem wegen der geringen Symmetrie des Moleküls auf Gleichungen hohen Grades führt, haben wir auf seine Auflösung verzichtet, um so mehr, als das chemische Verhalten, soweit wir es nachher diskutieren, beim Phenanthren nicht genau bekannt ist.

Für alle diese konjugierten Ringsysteme liegen die η-Werte symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor. (Für das Phenanthren läßt sich das leicht zeigen, ohne das Säkularproblem wirklich zu lösen.)

III. *Diphenyl.*

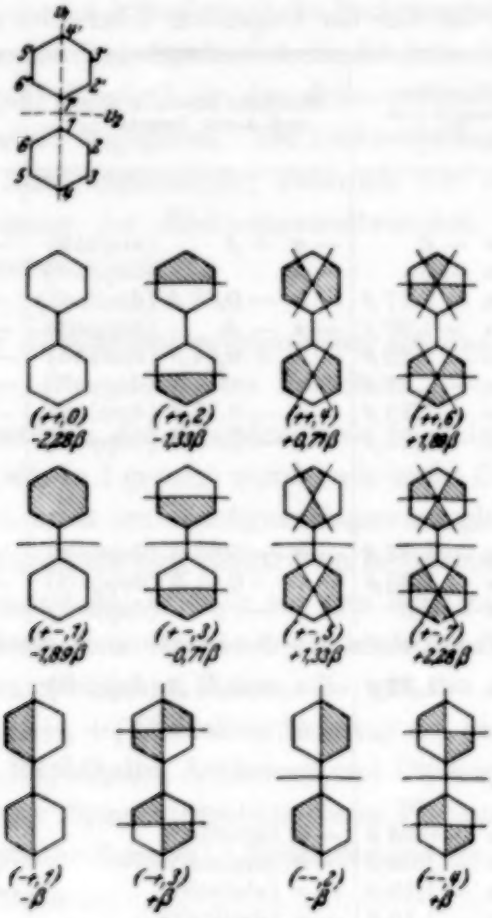


Fig. 4. Diphenyl.

Auch hier liegen die η-Werte symmetrisch zu Null, und $\eta = 0$ kommt nicht vor.

IV. *Offene Ketten* C_nH_{n+2}

$$\left.\begin{aligned} \eta^{(l)} &= -2\beta\cos\left(\pi\frac{l+1}{n+1}\right) \\ \chi^{(l)} &= \frac{1}{\sqrt{N_l}}\sum_{f=1}^{n}\sin\left(\pi\frac{l+1}{n+1}f\right)\psi_f; \quad N_l = \sum_{f+1}^{n}\sin^2\left(\pi\frac{l+1}{n+1}f\right) \end{aligned}\right\} l = 0, 1, 2, \ldots, n-1 \quad (6)$$

Die η-Werte liegen stets symmetrisch zu Null; im Falle ungeraden n tritt der Wert $\eta = 0$ auf, im Falle geraden n tritt er nicht auf. l gibt die Knotenzahl der Eigenfunktion $\chi^{(l)}$ an (abgesehen von der Knotenfläche in der Ebene des Moleküls).

β) Die gesamte Elektronenkonfiguration. Die *Grundzustände* der Moleküle werden durch sukzessive Besetzung der Elektronenzustände in ihrer energetischen Reihenfolge erhalten, wobei nach dem Pauliprinzip jeder Zustand nicht mehr als zweimal besetzt werden kann.

Hierbei ergeben sich für die verschiedenen Moleküle bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten, die aus der folgenden Übersicht zu entnehmen sind.

	Bindungsenergie pro $[p]_h$-Elektron	Höchste besetzte Stufe und deren Besetzung	Tiefste unbesetzte Stufe	Kleinste Anregungsenergie
I. Ringe $C_n H_n$				
$n = 3$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha + \beta$ (einfach)	$-\alpha + \beta$	3β
$n = 4$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha$ (doppelt)	$-\alpha$	0
$n = 5$	$-\alpha - 1{,}17\beta$	$-\alpha - 0{,}62\beta$ (dreifach)	$-\alpha - 0{,}62\beta$	$2{,}24\beta$
$n = 6$	$-\alpha - 1{,}33\beta$	$-\alpha - \beta$ (doppelt)	$-\alpha + \beta$	2β
$n = 7$	$-\alpha - 1{,}22\beta$	$-\alpha + 0{,}44\beta$ (einfach)	$-\alpha + 0{,}44\beta$	$1{,}36\beta$
$n = 8$	$-\alpha - 1{,}21\beta$	$-\alpha$ (doppelt)	$-\alpha$	0
$n = 9$	$-\alpha - 1{,}13\beta$	$-\alpha - 0{,}35\beta$ (dreifach)	$-\alpha - 0{,}35\beta$	$1{,}35\beta$
$n = 10$	$-\alpha - 1{,}29\beta$	$-\alpha - 0{,}62\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0{,}62\beta$	$1{,}24\beta$
II. Kondensierte Ringsysteme				
Naphthalin	$-\alpha - 1{,}37\beta$	$-\alpha - 0{,}62\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0{,}62\beta$	$1{,}24\beta$
Anthracen	$-\alpha - 1{,}38\beta$	$-\alpha - 0{,}41\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0{,}41\beta$	$0{,}82\beta$
Phenanthren	$-\alpha - d\beta$	$-\alpha - c\beta$ (doppelt)	$-\alpha + c\beta$	$2c\beta$
(Die Koeffizienten d, c haben wir nicht berechnet)				
III. Diphenyl	$-\alpha - 1{,}37\beta$	$-\alpha - 0{,}71\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0{,}71\beta$	$1{,}42\beta$
IV. Ketten $C_n H_{n+2}$				
a) n ungerade				
$n = 3$	$-\alpha - 0{,}94\beta$	$-\alpha$ (dreifach)		$1{,}24\beta$
$n = 5$	$-\alpha - 1{,}09\beta$	$-\alpha$ (einfach)		β
$n = 7$	$-\alpha - 1{,}15\beta$	$-\alpha$ (einfach)	$-\alpha$	$0{,}77\beta$
$n = 9$	$-\alpha - 1{,}18\beta$	$-\alpha$ (dreifach)		$0{,}62\beta$
$\lim n = \infty$ [1])	$-\alpha - 1{,}27\beta$	$-\alpha$ (einfach)		0
b) n gerade				
$n = 2$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha - \beta$	$-\alpha + \beta$	2β
$n = 4$	$-\alpha - 1{,}12\beta$	$-\alpha - 0{,}62\beta$	$-\alpha + 0{,}62\beta$	$1{,}24\beta$
$n = 6$	$-\alpha - 1{,}16\beta$	$-\alpha - 0{,}44\beta$ (doppelt)	$-\alpha + 0{,}44\beta$	$0{,}89\beta$
$n = 8$	$-\alpha - 1{,}19\beta$	$-\alpha - 0{,}35\beta$	$-\alpha + 0{,}35\beta$	$0{,}69\beta$
$n = 10$	$-\alpha - 1{,}21\beta$	$-\alpha - 0{,}29\beta$	$-\alpha + 0{,}29\beta$	$0{,}58\beta$
$\lim n = \infty$ [1])	$-\alpha - 1{,}27\beta$	$-\alpha$	$-\alpha$	0

[1]) Der Grenzwert der mittleren Bindungsenergie für $\lim n = \infty$ ist $-\alpha - 4\beta/\pi = -\alpha - 1{,}27\,\beta$, wie man leicht aus (6) ableitet.

In dieser ist in der ersten Spalte die Bindungsenergie pro $[p]_h$-Elektron eingetragen; sie ergibt sich im Sinne des Hartreeverfahrens durch Summation der Bindungsenergien aller besetzten Zustände und Division durch deren Anzahl. Sie ist also identisch mit dem Schwerpunkt der Terme aller besetzten Zustände (doppelt besetzte natürlich doppelt gerechnet). Bei den *Ringen* ist beim Vergleich zu bedenken, daß die Größen α und β für die verschiedenen Ringe etwas voneinander abweichen und daß auch die Bindungsenergie der übrigen Elektronen (Einfachbindungselektronen) verschieden sein wird (wegen der verschiedenen Winkel), und schließlich, daß eventuell (bei nicht ebener Anordnung) die Rechnung nicht der Wirklichkeit entspricht. In der zweiten Spalte ist die höchste besetzte Energiestufe (einfach oder doppelt besetzt), in der dritten Spalte die nächst höhere unbesetzte Energiestufe angegeben. Die letzte Spalte gibt deren Differenz, d. h. die kleinste Anregungsenergie; natürlich wie auch die Eigenwerte unter Vernachlässigung des Elektronenaustausches, so daß Anregungsenergien Null auftreten können.

II. Diskussion der Elektronenkonfigurationen im Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten.

Zu den Symmetrien der *Grundzustände* ist folgendes zu bemerken. Beim Benzol sind, wie in I gezeigt wurde, alle sechs C-Atome nicht nur im wirklichen, sondern auch im Konfigurationsraum gleichberechtigt. Eine Lokalisierung der durch die $[p]_h$-Elektronen bewirkten Bindungen ist nicht möglich. Entsprechend haben auch bei den kondensierten Ringsystemen und dem Diphenyl die Grundzustände die höchsten Symmetrien im Konfigurations- und im wirklichen Raum, die mit der Atomanordnung vereinbar sind[1]). Also (+, +)-Charakter in bezug auf die beiden Spiegelungsebenen v_1, v_2 beim Naphthalin, Anthracen und Diphenyl und (+)-Charakter in bezug auf die eine Spiegelungsebene beim Phenanthren. Eine Lokalisierung der „Doppelbindungen", beispielsweise beim Naphthalin entsprechend den Bildern

, ,

ist daher auch hier nicht möglich, in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten.

Bei den Ketten mit ungerader Gliedzahl ist die gesamte Eigenfunktion des Grundzustandes antisymmetrisch in bezug auf Atome, die gleich weit

[1]) Beweis siehe im Anhang.

von dem mittleren C-Atom entfernt sind. Bei den Ketten mit gerader Gliedzahl ist sie symmetrisch in bezug auf die Mitte des Moleküls. Die Ladungsdichte ist in beiden Fällen symmetrisch. Einer Lokalisierung der Doppelbindungen kommt nur eine beschränkte Bedeutung zu (vgl. I, S. 270).

Der vorstehenden Übersicht entnimmt man folgendes.

Bei den Ringen mit ungerader Gliedzahl liegen keine abgeschlossenen Elektronengruppen vor. Unter ihnen sind der 5-Ring und 9-Ring (wenn dieser eben ist) dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen im Grundzustand noch ein unbesetzter Zustand vorhanden ist mit negativem Koeffizienten von β, d. h. ein bindender Zustand. In I wurde hiermit bereits die Bildung von Metallverbindungen der Art $[C_5H_5]^-K^+$ in Zusammenhang gebracht. Beim 3- und 7-Ring ist der höchste besetzte und der tiefste unbesetzte Zustand lockernd, dementsprechend gibt es hier keine entsprechenden Metallverbindungen. Die Tatsache der Bildung der Metallverbindungen beim 5-Ring zeigt deutlich, daß für die ausgezeichnete Stellung des Benzols nicht allein die Anordnung der Atome (Valenzwinkel 120°), sondern auch die Art der Wechselwirkung der $[p]_h$-Elektronen ganz wesentlich ist. Wir bemerken dies hier nochmals im Hinblick auf eine von Hund gemachte Bemerkung[1]).

Unter den Ringen mit gerader Gliedzahl sind der 6-Ring und der 10-Ring (wenn letzterer eben ist) durch eine abgeschlossene Elektronengruppe ausgezeichnet. Man könnte daher erwarten, daß der 10-Ring wieder dem Benzol ähnliche Eigenschaften aufweisen würde, wie in I vermutet wurde. Indessen erscheint es sehr fraglich, ob ein reguläres ebenes 10-Eck stabil ist wegen der großen Spannung des ebenen Ringes. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Versuche zur Herstellung des 10-Ringes lediglich das Naphthalin liefern würden, bei welchem diese Spannung nicht vorhanden ist. 4- und 8-Ring mit trotz gerader Elektronenzahl nicht abgeschlossener Elektronengruppe unterscheiden sich hier wesentlich nur durch die (beim 8-Ring größere) Bindungsenergie. Indessen dürfte die Nichtexistenz des 4-Ringes nicht nur hierauf zurückzuführen sein, sondern auch auf die hohe Spannung des ebenen Vierecks. Es ist ferner fraglich, ob der 8-Ring eben ist.

Die kondensierten Ringsysteme und das Diphenyl besitzen alle abgeschlossene Elektronengruppen wie das Benzol. Die Bindungsenergie pro Elektron weicht nur wenig von der beim Benzol ab. (Ihr Absolutwert ist beim Benzol etwas kleiner; da wir aber die Atome an den Verzweigungsstellen der Ringe für die Berechnung der Eigenwerte als mit den übrigen

[1]) Hund, II, S. 575.

Atomen gleichwertig angesehen haben, ist dem — abgesehen von der Vernachlässigung der Austauschenergien — keine besondere Bedeutung beizulegen.) Die niedrigsten Anregungsenergien sind mit bestimmter Abstufung kleiner als beim Benzol, und die nächst höheren unbesetzten Zustände liegen entsprechend tiefer.

Die Ketten mit ungerader Gliedzahl haben alle kleinere Bindungsenergie als das Benzol. Sie wächst mit zunehmender Gliedzahl asymptotisch gegen einen Grenzwert. Sie haben keine abgeschlossene Elektronengruppe. Der höchste im Grundzustand besetzte Zustand ist nicht durch Resonanz bindend (Eigenwert $-\alpha$).

Die Ketten mit gerader Gliedzahl haben ebenfalls eine kleinere Bindungsenergie als das Benzol. Sie wächst mit zunehmender Gliedzahl gegen denselben Grenzwert wie bei den ungeraden Ketten. Sie haben abgeschlossene Elektronengruppen und Anregungsenergien, die mit wachsender Gliedzahl gegen Null abnehmen.

Bemerkenswerterweise ergibt unser Näherungsverfahren für die Bindungsenergien der geraden und ungeraden Ketten keinen charakteristischen Unterschied. Trotzdem existieren Ketten mit ungerader Gliedzahl nicht. Ebenso existiert der 5-Ring nicht, obwohl bei ihm die Bindungsenergie sogar größer als bei der konjugierten Doppelbindung ist, wenigstens wenn man von der Spannung des 5-Ringes absieht. Daß diese aber nicht maßgebend sein kann, ergibt sich, wie bereits ausgeführt, aus der Existenz von Verbindungen wie $[C_5H_5]^-K^+$. Die Frage der Existenzfähigkeit der hier in Rede stehenden Verbindungen ist also offenbar keine Frage des Energieinhalts allein, sondern vielmehr u. a. eine Frage des Energiegewinns bei der „Absättigung" einer freien Valenz, oder allgemeiner der chemischen Reaktionsfähigkeit. So wird beispielsweise im Falle der Kette mit drei Gliedern der höchste besetzte Elektronenzustand mit der Eigenfunktion

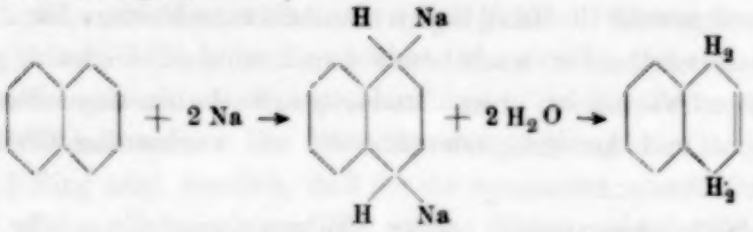
$$\chi^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{f=1}^{3} \sin \frac{\pi \cdot 2f}{4} \varphi_f$$

zur Bindung durch Resonanz gar nicht ausgenutzt ($\eta = -\alpha$), da die Eigenfunktion am mittleren Atom ($f = 2$) verschwindet. Bei Anlagerung etwa eines einwertigen Atoms an eines der endständigen C-Atome hingegen kann der entsprechende Elektronenzustand zur Bindung ausgenutzt werden. Das entspricht ganz der Formulierung der Kette mit einer freien Valenz und der daraus gezogenen Folgerung, daß die Verbindung nicht stabil sei.

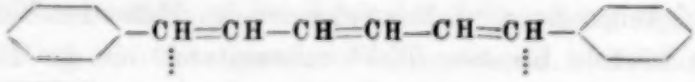
Von besonderem Interesse ist der *Vergleich zwischen den aromatischen Verbindungen und den konjugierten Systemen* (mit geradem n), die in chemischer Hinsicht graduelle Unterschiede aufweisen.

Beide Arten von Verbindungen haben abgeschlossene Elektronengruppen. Aber in bezug auf den Grad der Abgeschlossenheit bestehen quantitative Unterschiede sowohl in bezug auf die niedrigste Anregungsstufe als in bezug auf den tiefsten unbesetzten Zustand. Da hier die Terme stets symmetrisch zu $-\alpha$ liegen, laufen diese beiden Abstufungen einander parallel.

Mit diesen Abstufungen scheinen uns nun die Abstufungen im Zusammenhang zu stehen, welche die in Rede stehenden Verbindungen in ihrer Fähigkeit, Alkalimetalle anzulagern und damit durch Alkali hydriert zu werden, zeigen, z. B.[1])



Experimentell ist über die Alkalimetalladdition folgendes bekannt[2]). Von den aromatischen Verbindungen addiert besonders leicht das *Anthracen* Na und Li in 9,10-Stellung[3]) (an den Atomen *a*, *b* unserer Bezeichnungsweise, siehe Fig. 3). *Naphthalin* addiert Na langsam, Li rasch in 1, 4-Stellung (an den Atomen 3, 6 unserer Bezeichnungsweise, siehe Fig. 2). Etwas schwerer reagiert *Phenanthren* mit Li, mit Na außerordentlich langsam. *Diphenyl* addiert Na überhaupt nicht, hingegen Li. Es ist nicht ganz sicher nachgewiesen, an welchen Stellen die Addition erfolgt. Die *konjugierte* Doppelbindung[4]) addiert in 1, 4-Na ziemlich leicht. (Die Addition von Li ist hier nicht untersucht.) Die *Diphenylpolyene*, z. B.



[1]) Wir formulieren die Additionsverbindung absichtlich ohne Doppelbindung.

[2]) Zusammenstellung bei W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. d. Chem. **463**, 1, 1929.

[3]) Man schließt hier und in den folgenden Fällen auf die Orte der Addition aus der Konstitution des bei der Hydrierung gebildeten Produktes, indem man annimmt, daß die Hydrierung an den Stellen erfolgt, an denen das Metall angelagert wird.

[4]) Untersucht ist das Isopren

$$H_2C{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$$

mit Na in flüssigem NH_3; T. Midgley u. A. L. Henne, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1293, 1929; K. Ziegler u. H. Kleiner, Ann. d. Chem. **473**, 58, 1929.

addieren an den punktierten Stellen, wie aus Versuchen mit Na-Amalgam geschlossen wird. (Längere konjugierte Systeme mit CH_2-Gruppen an den Enden sind wegen ihrer Neigung zu Polymerisation nicht untersucht.) *Benzol und die einfache Doppelbindung* addieren überhaupt nicht.

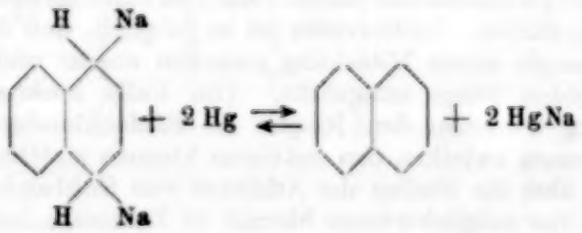
Es besteht also für die Leichtigkeit der Addition ein und desselben Alkalimetalls die Reihenfolge:

1. Anthracen,
2. Konjugierte Doppelbindung, Naphthalin,
3. Diphenyl,
4. Benzol, isolierte Doppelbindung (addieren nicht).

Dieselbe Reihenfolge besteht nun für die Energie der tiefsten unbesetzten Zustände der verschiedenen Verbindungen:

1. Anthracen: $-\alpha + 0{,}41\,\beta$,
2. Konjugierte Doppelbindung, Naphthalin: $-\alpha + 0{,}62\,\beta$,
3. Diphenyl): $-\alpha + 0{,}71\,\beta$,
4. Benzol, isolierte Doppelbindung: $-\alpha + \beta$.

Da β von der Größenordnung 10 bis 15 kcal ist (siehe I, S. 271), handelt es sich um Energieunterschiede von einigen kcal. Die Lage der tiefsten unbesetzten Zustände ist nun ein Maß für die Abgeschlossenheit der Elektronengruppe in bezug auf die Aufnahme von Elektronen. Besteht eine Tendenz zur Aufnahme von Elektronen wenigstens in Gegenwart eines positiven Ions (wie sie beim 5-Ring sehr ausgesprochen ist), so wird diese um so größer sein, je tiefer der niedrigste unbesetzte Zustand ist. Daher wird dann eine Addition von zwei Alkaliatomen, die je ein Elektron in diesen Zustand abgeben können (da der Zustand doppelt besetzt werden kann), um so leichter erfolgen, je tiefer dieser Zustand liegt. Man hat so eine qualitative Deutung für die Abstufungen der Neigung zur Addition von Alkali und damit zur Hydrierung mit Alkali. Natürlich ist zu bemerken, daß ein wirkliches Maß für „die Leichtigkeit der Addition" sich bisher nicht geben läßt, da keine quantitativen Untersuchungen etwa über Gleichgewichte der Art



bisher gemacht sind. Bemerkenswert ist ferner, daß ein Zusammenhang zu bestehen scheint zwischen der Ladungsverteilung der tiefsten unbesetzten Zustände und den Orten, an denen die Addition vorzugsweise erfolgt. Berechnet man diese Ladungsdichte[1]), so findet man beim Anthracen gleiche Maxima in 9, 10 (*a*, *b* bei uns); beim Naphthalin gleiche Maxima in 1, 4, 5, 8 (3, 6, 3′, 6′ bei uns); bei der konjugierten Doppelbindung in 1, 4 und beim Diphenyl an den Enden 4, 4′ (bei uns 4, 4′); die Ladungsdichte an den mittleren Atomen 1, 1′ (bei uns 1, 1′) ist nur wenig kleiner. Das sind aber gerade die Stellen, an denen Alkali addiert wird. Beim Diphenyl ist das allerdings nicht sicher. Nach Schlenk und Bergmann (l. c.) soll Li in 1, 4 addiert werden, doch scheint der Konstitutionsbeweis für das Hydrierungsprodukt nicht ganz zwingend[2]). Es erscheint einleuchtend, daß ein Alkaliatom an den Stellen am festesten gebunden wird, an denen der tiefste unbesetzte Zustand, in den sein Elektron geht, bei Abwesenheit des Alkali*ions* seine höchste Ladungsdichte aufweist. Warum allerdings beim Naphthalin die Anlagerung in 1, 4, nicht aber in 1, 5 oder 1, 8 erfolgt, ist nicht so einfach zu deuten.

Man könnte daran denken, in ähnlicher Weise die Leichtigkeit der Addition von Halogenen an die verschiedenen Verbindungen mit den Abstufungen der niedrigsten *Anregungs*energien in Beziehung zu setzen. Indessen scheinen hier die Verhältnisse weniger einfach zu liegen, wie man auch theoretisch vermuten kann. Bei der Addition von *Alkali* handelt es sich anscheinend um eine Ionenbindung, d. h. in der Sprache der Valenzstriche, es ist kein homöopolarer Valenzstrich zum Alkaliatom zu ziehen. Bei der Addition von *Halogen* hingegen wird eine homöopolare Bindung hergestellt, und die dadurch entstehenden vier Valenzen sind bestrebt, die Tetraederanordnung einzunehmen. Daher wird hier u. a. noch wesentlich sein, wie weit diese Einstellung möglich ist, ohne die übrigen Teile des Moleküls zu deformieren.

---

[1]) Auf die Wiedergabe dieser Berechnungen, die sich ohne weiteres auf Grund der Säkulargleichungen durchführen lassen, verzichten wir.

[2]) Da das Diphenyl im Gegensatz zum Benzol oder zu Phenylen, die durch aliphatische Gruppen getrennt sind, Alkali addiert, wird man auch aus diesem Grunde die Bindung zwischen den beiden Phenylen nicht als gewöhnliche Einfachbindung ansehen dürfen. Andererseits ist es möglich, daß das wirkliche Verhalten des Diphenyls einem Mittelding zwischen ebener und senkrechter Anordnung der beiden Ringe entspricht. (Im Falle senkrechter Anordnung wäre die Bindung zwischen den Ringen als Einfachbindung anzusehen, da dann keine Resonanz zwischen den mittleren Atomen statthaben kann.) Falls die Behauptung über die Stellen der Addition von Schlenk und Bergmann zutrifft, könnte dies möglicherweise hiermit in Zusammenhang stehen.

Dagegen dürfte das Problem des Einflusses von Substituenten auf die Leichtigkeit der Halogenaddition eher einer einfachen Behandlung zugänglich sein.

Wir hoffen demnächst zeigen zu können, daß auch ein Verständnis des Verhaltens der sogenannten freien Radikale auf Grund der hier benutzten Methoden angebahnt werden kann.

Wir hoffen dann auch, die dem Chemiker sich wahrscheinlich schon aufdrängende Frage nach dem Zusammenhang unserer Vorstellungen mit der Thieleschen Partialvalenzhypothese und ähnlichen von den Chemikern versuchten Vorstellungen für das Verhalten ungesättigter und aromatischer Verbindungen beleuchten zu können. Wir halten dies an dieser Stelle noch für verfrüht, da die bisher behandelten Fragen zeigen, wie viele Einzelheiten für das chemische Verhalten maßgebend sind, so daß es einerseits nicht wundernehmen kann, daß so einfache Bilder wie das Thielesche nicht ausreichend sein können; andererseits glauben wir, daß die Leistungsfähigkeit der hier benutzten Vorstellungen noch für eine Reihe von Verbindungen und Reaktionen in verschiedener Hinsicht zu untersuchen und zu prüfen ist.

Anhang.

Allgemein führen wir ein [vgl. (1), (2), (3), (4) des Textes]:

$$\eta = \Delta W + \alpha \tag{A 1}$$

und

$$\varrho = \frac{\Delta W + \alpha}{\beta} = \frac{\eta}{\beta}; \qquad \Delta W = -\alpha + \varrho\,\beta. \tag{A 2}$$

Naphthalin. Wir numerieren die Atome wie in Fig. 2 und sehen in erster Näherung das Hartreepotential, d. h. auch die Größen α, β für alle Atome als gleich an. Die Säkularmatrix wird dann (· steht für 0):

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_3'	ψ_4'	ψ_5'	ψ_6'
ψ_1	ϱ	1	·	·	·	1	·	·	·	1
ψ_2	1	ϱ	1	·	·	·	1	·	·	·
ψ_3	·	1	ϱ	1	·	·	·	·	·	·
ψ_4	·	·	1	ϱ	1	·	·	·	·	·
ψ_5	·	·	·	1	ϱ	1	·	·	·	·
ψ_6	1	·	·	·	1	ϱ	1	·	·	·
ψ_3'	·	1	·	·	·	1	ϱ	1	·	·
ψ_4'	·	·	·	·	·	·	1	ϱ	1	·
ψ_5'	·	·	·	·	·	·	·	1	ϱ	1
ψ_6'	1	·	·	·	·	·	·	·	1	ϱ

(A 3)

Wir reduzieren sie durch Einführung der (normierten) Eigenfunktionen, die den Klassen vom Spiegelungscharakter $++$, $+-$, $-+$, $--$ in bezug auf die Ebenen v_1, v_2 angehören:

$$\left.\begin{aligned}
++ &: \psi_{++}^{(1,2)} = \frac{\psi_1 + \psi_2}{\sqrt{2}};\ \psi_{++}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}(\psi_3 + \psi_6 + \psi_3' + \psi_6');\ \psi_{++}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}(\psi_4 + \psi_5 + \psi_4' + \psi_5'),\\
+- &: \psi_{+-}^{(1,2)} = \frac{\psi_1 - \psi_2}{\sqrt{2}};\ \psi_{+-}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}(\psi_3 - \psi_6 + \psi_3' - \psi_6');\ \psi_{+-}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}(\psi_4 - \psi_5 + \psi_4' - \psi_5'),\\
-+ &: \psi_{-+}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}((\psi_3 + \psi_6) - (\psi_3' + \psi_6'));\ \psi_{-+}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}((\psi_4 + \psi_5) - (\psi_4' + \psi_5')),\\
-- &: \psi_{--}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}((\psi_3 - \psi_6) - (\psi_3' - \psi_6'));\ \psi_{--}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}((\psi_4 - \psi_5) - (\psi_4' - \psi_5')).
\end{aligned}\right\} \quad (A\,4)$$

Durch diese Transformation zerfällt die Matrix (A 3) in die folgenden:

$++$:

	$\psi_{++}^{(1,2)}$	$\psi_{++}^{(3,6)}$	$\psi_{++}^{(4,5)}$
$\psi_{++}^{(1,2)}$	$\varrho + 1$	$\sqrt{2}$	0
$\psi_{++}^{(3,6)}$	$\sqrt{2}$	ϱ	1
$\psi_{++}^{(4,5)}$	0	1	$\varrho + 1$

(A 5)

$+-$:

	$\psi_{+-}^{(1,2)}$	$\psi_{+-}^{(3,6)}$	$\psi_{+-}^{(4,5)}$
$\psi_{+-}^{(1,2)}$	$\varrho - 1$	$-\sqrt{2}$	0
$\psi_{+-}^{(3,6)}$	$-\sqrt{2}$	ϱ	1
$\psi_{+-}^{(4,5)}$	0	1	$\varrho - 1$

(A 6)

$-+$:

	$\psi_{-+}^{(3,6)}$	$\psi_{-+}^{(4,5)}$
$\psi_{-+}^{(3,6)}$	ϱ	1
$\psi_{-+}^{(4,5)}$	1	$\varrho + 1$

(A 7)

$--$:

	$\psi_{--}^{(3,6)}$	$\psi_{--}^{(4,5)}$
$\psi_{--}^{(3,6)}$	ϱ	1
$\psi_{--}^{(4,5)}$	1	$\varrho - 1$

(A 8)

Nullsetzen der Determinanten liefert die Eigenwerte:

$$\left.\begin{aligned}
&\varrho_{++}^{(0)} = -\tfrac{1}{2}(\sqrt{13} + 1);\ \varrho_{++}^{(2)} = -1; \qquad \varrho_{++}^{(4)} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{13} - 1),\\
&\varrho_{+-}^{(1)} = -\tfrac{1}{2}(\sqrt{13} - 1);\ \varrho_{+-}^{(3)} = 1; \qquad \varrho_{+-}^{(5)} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{13} + 1),\\
&\varrho_{-+}^{(1)} = -\tfrac{1}{2}(\sqrt{5} + 1);\ \varrho_{-+}^{(3)} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{5} - 1),\\
&\varrho_{--}^{(2)} = -\tfrac{1}{2}(\sqrt{5} - 1);\ \varrho_{--}^{(4)} = \tfrac{1}{2}(\sqrt{5} + 1).
\end{aligned}\right\} \quad (A\,9)$$

Die Eigenwerte von (A 5) und (A 6), sowie (A 7) und (A 8) liegen paarweise symmetrisch zu Null. Man erkennt das z. B. an (A 5), (A 6) sofort, wenn man in (A 6) der Reihe nach die erste Zeile, die zweite Kolonne, die dritte

Zeile mit -1 multipliziert. Man erhält dann eine Determinante, die sich von (A 5) nur dadurch unterscheidet, daß ϱ mit negativem Zeichen auftritt.

Aus (A 9) folgen nach (A 2) die in Fig. 2 angegebenen η-Werte. Die Lage der Knotenflächen ergibt sich leicht durch Bestimmung der Koeffizienten in (2). Der Grundzustand hat die Besetzung:

$$(++,0)^2\,(-+,1)^2\,(+-,1)^2\,(++,2)^2\,(--,2)^2.$$

Hieraus ergibt sich als Charakter der zugehörigen Eigenfunktion: $++$. Dies Resultat bleibt auch erhalten, wenn man berücksichtigt, daß die Potentialfelder der Atome 1, 2 von denjenigen der Atome 3, 3′; 6, 6′, und diese wieder von denen der Atome 4, 4′; 5, 5′ etwas abweichen werden. Denn sieht man die Abweichungen als Störung an, so hat diese $++$-Symmetrie, und die gestörte Eigenfunktion setzt sich daher zusammen aus der ungestörten und einer Summe von Funktionen, die alle wieder $++$-Symmetrie haben.

Anthracen. Mit den Atombezeichnungen der Fig. 3 wird die Säkularmatrix:

	ψ_a	ψ_b	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_1'	ψ_2'	ψ_3'	ψ_4'	ψ_5'	ψ_6'
ψ_a	ϱ	.	1	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.
ψ_b	.	ϱ	.	1	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.
ψ_1	1	.	ϱ	1	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.
ψ_2	.	1	1	ϱ	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.
ψ_3	.	.	.	1	ϱ	1	.	.	.	.	.	.	.	.
ψ_4	.	.	.	.	1	ϱ	1	.	.	.	.	.	.	.
ψ_5	.	.	.	.	.	1	ϱ	1	.	.	.	.	.	.
ψ_6	.	.	1	.	.	.	1	ϱ	.	.	.	.	.	.
ψ_1'	1	.	.	.	.	.	.	.	ϱ	1	.	.	.	1
ψ_2'	.	1	.	.	.	.	.	.	1	ϱ	1	.	.	.
ψ_3'	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	ϱ	1	.	.
ψ_4'	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	ϱ	1	.
ψ_5'	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	ϱ	1
ψ_6'	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	ϱ	1

(A 10)

Wir reduzieren die Matrix durch Einführung der den vier Klassen angehörigen (normierten) Eigenfunktionen:

$$\left.\begin{aligned}
++:\ \psi_{++}^{(a,b)} &= \frac{\psi_a+\psi_b}{\sqrt{2}};\quad \psi_{++}^{(1,2)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_1+\psi_2+\psi_1'+\psi_2');\quad \psi_{++}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_3+\psi_6+\psi_3'+\psi_6');\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{++}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_4+\psi_5+\psi_4'+\psi_5'),\\
+-:\ \psi_{+-}^{(a,b)} &= \frac{\psi_a-\psi_b}{\sqrt{2}};\quad \psi_{+-}^{(1,2)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_1-\psi_2+\psi_1'-\psi_2');\quad \psi_{+-}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_3-\psi_6+\psi_3'-\psi_6');\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{+-}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}\,(\psi_4-\psi_5+\psi_4'-\psi_5'),\\
-+:\ &\qquad\qquad \psi_{-+}^{(1,2)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_1+\psi_2)-(\psi_1'+\psi_2')\big);\quad \psi_{-+}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_3+\psi_6)-(\psi_3'+\psi_6')\big);\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{-+}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_4+\psi_5)-(\psi_4'+\psi_5')\big),\\
--:\ &\qquad\qquad \psi_{--}^{(1,2)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_1-\psi_2)-(\psi_1'-\psi_2')\big);\quad \psi_{--}^{(3,6)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_3-\psi_6)-(\psi_3'-\psi_6')\big);\\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \psi_{--}^{(4,5)} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_4-\psi_5)-(\psi_4'-\psi_5')\big).
\end{aligned}\right\}\quad \text{(A 11)}$$

Durch diese Transformation zerfällt die Matrix (A 10) in die folgenden:

++:	$\psi^{(a,b)}_{++}$	$\psi^{(1,2)}_{++}$	$\psi^{(3,6)}_{++}$	$\psi^{(4,5)}_{++}$
$\psi^{(a,b)}_{++}$	ϱ	$\sqrt{2}$	.	.
$\psi^{(1,2)}_{++}$	$\sqrt{2}$	$\varrho+1$	1	.
$\psi^{(3,6)}_{++}$	.	1	ϱ	1
$\psi^{(4,5)}_{++}$	.	.	1	$\varrho+1$

(A 12)

+−:	$\psi^{(a,b)}_{+-}$	$\psi^{(1,2)}_{+-}$	$\psi^{(3,6)}_{+-}$	$\psi^{(4,5)}_{+-}$
$\psi^{(a,b)}_{+-}$	ϱ	$\sqrt{2}$	.	.
$\psi^{(1,2)}_{+-}$	$\sqrt{2}$	$\varrho-1$	-1	.
$\psi^{(3,6)}_{+-}$	.	-1	ϱ	1
$\psi^{(4,5)}_{+-}$	.	.	1	$\varrho-1$

(A 13)

−+:	$\psi^{(1,2)}_{-+}$	$\psi^{(3,6)}_{-+}$	$\psi^{(4,5)}_{-+}$
$\psi^{(1,2)}_{-+}$	$\varrho+1$	1	.
$\psi^{(3,6)}_{-+}$	1	ϱ	1
$\psi^{(4,5)}_{-+}$	.	1	$\varrho-1$

(A 14)

−−:	$\psi^{(1,2)}_{--}$	$\psi^{(3,6)}_{--}$	$\psi^{(4,5)}_{--}$
$\psi^{(1,2)}_{--}$	$\varrho-1$	-1	1
$\psi^{(3,6)}_{--}$	-1	ϱ	1
$\psi^{(4,5)}_{--}$	.	1	$\varrho-1$

(A 15)

Die Eigenwerte werden:

$$\begin{array}{llll} \varrho^{(0)}_{++}=-(\sqrt{2}+1), & \varrho^{(2)}_{++}=-\sqrt{2}, & \varrho^{(4)}_{++}=(\sqrt{2}-1), & \varrho^{(6)}_{++}=\sqrt{2}, \\ \varrho^{(1)}_{+-}=-\sqrt{2}, & \varrho^{(3)}_{+-}=-(\sqrt{2}-1), & \varrho^{(5)}_{+-}=\sqrt{2}, & \varrho^{(7)}_{+-}=(\sqrt{2}+1), \\ \varrho^{(1)}_{-+}=-2, & \varrho^{(3)}_{-+}=-1, & \varrho^{(5)}_{-+}=1, & \\ \varrho^{(2)}_{--}=-1, & \varrho^{(4)}_{--}=1, & \varrho^{(6)}_{--}=2. & \end{array} \quad \text{(A 16)}$$

Die Eigenwerte von (A 12) und (A 13), sowie (A 14) und (A 15) liegen paarweise symmetrisch zu Null. Der Grundzustand hat die Besetzung:

$$(++,0)^2\,(-+,1)^2\,(++\,2)^2\,(+-,1)^2\,(-+\,3)^2\,(--,2)^2\,(+-,3)^2,$$

also ++-Symmetrie.

Phenanthren. Wir verzichten auf Aufstellung der Säkularmatrix (von 14. Ordnung) und bemerken nur, daß sie sich infolge der Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Spiegelungsebene des Moleküls in zwei Matrizen von 7. Ordnung zerfällen läßt, deren Eigenwerte, wie sich leicht zeigen läßt,

wieder paarweise symmetrisch zur Null liegen; und daß der Grundzustand +-Symmetrie hat.

Diphenyl. Mit den Atombezeichnungen von Fig. 4 zerfällt die Säkularmatrix, die hinzuschreiben sich wohl erübrigt, nach Einführung der Funktionen:

$$\left.\begin{aligned}
++:\ \psi^{(1)}_{++} &= \frac{\psi_1+\psi'_1}{\sqrt{2}};\ \psi^{(2,6)}_{++} = \tfrac{1}{2}(\psi_2+\psi'_2+\psi_6+\psi'_6);\ \psi^{(3,5)}_{++} = \tfrac{1}{2}(\psi_3+\psi'_3+\psi_5+\psi'_5);\\
&\qquad\qquad \psi^{(4)}_{++} = \frac{(\psi_4+\psi'_4)}{\sqrt{2}},\\
+-:\ \psi^{(1)}_{+-} &= \frac{\psi_1-\psi'_1}{\sqrt{2}};\ \psi^{(2,6)}_{+-} = \tfrac{1}{2}(\psi_2-\psi'_2+\psi_6-\psi'_6);\ \psi^{(3,5)}_{+-} = \tfrac{1}{2}(\psi_3-\psi'_3+\psi_5-\psi'_5);\\
&\qquad\qquad \psi^{(4)}_{+-} = \frac{\psi_4-\psi'_4}{\sqrt{2}},\\
-+:\ &\psi^{(2,6)}_{-+} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_2+\psi'_2)-(\psi_6+\psi'_6)\big);\ \psi^{(3,5)}_{-+} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_3+\psi'_3)-(\psi_5+\psi'_5)\big).\\
--:\ &\psi^{(2,6)}_{--} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_2-\psi'_2)-(\psi_6-\psi'_6)\big);\ \psi^{(3,5)}_{--} = \tfrac{1}{2}\big((\psi_3-\psi'_3)-(\psi_5-\psi'_5)\big),
\end{aligned}\right\}\quad (A\,17)$$

in die vier Matrizen:

		$\psi^{(1)}_{++}$	$\psi^{(2,6)}_{++}$	$\psi^{(3,5)}_{++}$	$\psi^{(4)}_{++}$
$++$:	$\psi^{(1)}_{++}$	$\varrho+1$	$\sqrt{2}$	.	.
	$\psi^{(2,6)}_{++}$	$\sqrt{2}$	ϱ	1	.
	$\psi^{(3,5)}_{++}$	.	1	ϱ	$\sqrt{2}$
	$\psi^{(4)}_{++}$	.	.	$\sqrt{2}$	ϱ

(A 18)

		$\psi^{(1)}_{+-}$	$\psi^{(2,6)}_{+-}$	$\psi^{(3,5)}_{+-}$	$\psi^{(4)}_{+-}$
$+-$:	$\psi^{(1)}_{+-}$	$\varrho-1$	$\sqrt{2}$	.	.
	$\psi^{(2,6)}_{+-}$	$\sqrt{2}$	ϱ	1	.
	$\psi^{(3,5)}_{+-}$	.	1	ϱ	$\sqrt{2}$
	$\psi^{(4)}_{+-}$	.	.	$\sqrt{2}$	ϱ

(A 19)

		$\psi^{(2,6)}_{-+}$	$\psi^{(3,5)}_{-+}$
$-+$:	$\psi^{(2,6)}_{-+}$	ϱ	1
	$\psi^{(3,5)}_{-+}$	1	ϱ

(A 20)

		$\psi^{(2,6)}_{--}$	$\psi^{(3,5)}_{--}$
$--$:	$\psi^{(2,6)}_{--}$	ϱ	1
	$\psi^{(3,5)}_{--}$	1	ϱ

(A 21)

Die durch Nullsetzen der Determinanten von (A 18), (A 19) erhaltenen Gleichungen vierten Grades, deren Wurzeln wieder paarweise symmetrisch zu Null liegen, haben wir graphisch gelöst. Die Eigenwerte werden:

$$\left.\begin{array}{llll} \varrho^{(0)}_{++} = -2{,}28, & \varrho^{(2)}_{++} = -1{,}33, & \varrho^{(4)}_{++} = 0{,}71, & \varrho^{(6)}_{++} = 1{,}89, \\ \varrho^{(1)}_{+-} = -1{,}89, & \varrho^{(3)}_{+-} = -0{,}71, & \varrho^{(5)}_{+-} = 1{,}33, & \varrho^{(7)}_{+-} = 2{,}28, \\ \varrho^{(1)}_{-+} = -1, & \varrho^{(3)}_{-+} = 1, & & \\ \varrho^{(2)}_{--} = -1, & \varrho^{(4)}_{--} = 1. & & \end{array}\right\} \quad \text{(A 22)}$$

Der Grundzustand hat die Besetzung

$$(++, 0)^2\,(+-, 1)^2\,(++, 2)^2\,(-+, 1)^2\,(--, 2)^2\,(+-, 3)^2,$$

also ++-Symmetrie.

Offene Ketten. Die Säkularmatrix lautet:

	ψ_1	ψ_2	ψ_3		$\cdots$	ψ_{f-1}	ψ_f	ψ_{f+1}	$\cdots$	ψ_n
ψ_1	ϱ	1	.	.	...	.	.	.	...	.
ψ_2	1	ϱ	1	.	...	.	.	.	...	.
ψ_3	.	1	ϱ	1	...	.	.	.	...	.
⋮										
ψ_{f-1}	.	.	.	.	...	1	ϱ	1	...	.
ψ_f	.	.	.	.	...	.	1	ϱ	1..	.
⋮										
ψ_n	.	.	.	.	...	.	.	.	..1	ϱ

(A 23)

Man verifiziert leicht durch Einsetzen die im Text angegebene Lösung (6).

Meinem Bruder Walter Hückel, Greifswald, bin ich für wertvolle Diskussionen chemischer Fragen zu Dank verpflichtet.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

[Vorläufige Mitteilung[1]) aus dem Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule Berlin[2]).]

Das kurze Raumladungsfeld einer Hilfsentladung als Sammellinse für Kathodenstrahlen.

Von **Bodo von Borries** und **Ernst Ruska** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. April 1932.)

Ausgehend von der bekannten Konzentrierung eines Kathodenstrahls durch die von ihm selbst erzeugte positive Raumladung zeigt die Arbeit, wie durch die Beschränkung der Raumladung auf einen Teil der Strahllänge eine in erster Annäherung optisch wirkende Sammellinse für Kathodenstrahlen entsteht. Die hierfür erforderliche „kurze Raumladungssäule" wird durch eine Hilfsentladung verwirklicht.

Wenn ein Kathodenstrahlbündel beim Durchgang durch verdünntes Gas ionisiert, kann man mit Johnson[3]) annehmen, daß in der Strahlbahn die positiven Ionen wegen ihrer sehr viel geringeren Wanderungsgeschwindigkeit wesentlich länger verbleiben als die abgespaltenen Elektronen. Es muß sich daher eine positive zylindrische Raumladungswolke bilden, zwischen deren Achse und Rand sich eine bestimmte Potentialdifferenz E_r (Volt) einstellt. Die radialen Feldstärken $\mathfrak{E}_r$ (Volt/cm) sind bei Annahme einer über den Strahlquerschnitt konstanten Raumladungsdichte der Größe ϱ (Coulomb/cm^3) dem Achsenabstand proportional. Wenn y (cm) den Achsenabstand, r (cm) den Strahlradius, ε die Elektrisierungszahl und ε_0 die absolute Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon_0 = 8{,}84 \cdot 10^{-14}$) bedeutet, so gilt

$$\mathfrak{E}_y = \frac{\varrho}{2\,\varepsilon\,\varepsilon_0}\,y \tag{1}$$

und

$$E_r = \int_0^r \mathfrak{E}_y\,d_y = \frac{\varrho}{4\,\varepsilon\,\varepsilon_0}\,r^2. \tag{2}$$

Auch *außerhalb* des Ionisierungsbereichs (Strahlvolumens) hat die radiale Feldstärke noch die gleiche Richtung, wird aber vom Strahlrand an nach außen allmählich kleiner. Daher wird auch für Punkte außerhalb des Strahls

---

[1]) Erweiterte Wiedergabe aus einem von E. Ruska am 27. Januar 1932 im Seminar für Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin gehaltenen Referat.

[2]) Vorstand Prof. A. Matthias.

[3]) B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922.

die Potentialdifferenz gegen die Achse mit dem Abstand weiter langsam größer. Solange nun die ursprünglichen radialen Voltgeschwindigkeiten der Strahlelektronen (Querkomponenten der Austrittsgeschwindigkeiten und der Beschleunigungsspannung) klein sind, können die Strahlelektronen gegen das konzentrierende Raumladungsfeld in radialer Richtung nur kleine Wege zurücklegen und bleiben daher dauernd in der Nähe der Achse. Es ergeben sich die bekannten Fadenstrahlen, die erstmalig von A. Wehnelt[1]) und W. Westphal[2]) beobachtet und photographiert, dann von Johnson[3]) erklärt und später von E. Brüche[4]) in besonders reiner Form dargestellt und angewendet worden sind. Die bei solchen Strahlen beobachtete gleichmäßige Leuchtdichte und relativ scharfe Begrenzung zeigen, daß die Strahlelektronen mit annähernd konstanter Stromdichte über den Kreisquerschnitt vom Radius r verteilt und praktisch alle darin enthalten sind. Damit ist die eingangs angenommene konstante Raumladungsdichte als erste Annäherung gerechtfertigt und die Gleichungen (1) und (2) genügen als Ansatz für die Betrachtung der geometrisch-optischen Gesetzmäßigkeiten, da alle Strahlelektronen sich nur in ihrem Geltungsbereich bewegen. Besitzen die Fadenstrahlen (bei Wahl passender Anfangsbedingungen) längs des ganzen Weges gleichen Durchmesser, so kann man die Raumladungsdichte auch über die Strahllänge als konstant ansehen. In diesem Falle entsteht wegen der vorausgesetzten Linearität der Rückstellkräfte für die radialen Wege der Elektronen eine harmonische Schwingung, woraus sich bei der praktisch konstanten Längsgeschwindigkeit sinusförmige Elektronenbahnen ergeben. Die volle Wellenlänge $2X$ der Schwingung folgt mit E als Strahlspannung zu

$$2X = 4\pi \sqrt{\frac{E \varepsilon \varepsilon_0}{\varrho}}, \tag{3}$$

der Durchmesser d des Strahles zu

$$d = 4 \sqrt{\frac{E_r \cdot \varepsilon \varepsilon_0}{\varrho}}. \tag{4}$$

Die Wellenlänge muß natürlich von der Größe der radialen Voltgeschwindigkeit unabhängig sein, sofern diese, wie bei der Rechnung angenommen, klein gegen die Strahlspannung bleibt. Daher muß sich ein Achsenpunkt

[1]) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **14**, 463, 1904.

[2]) W. Westphal, ebenda **27**, 586, 1908; vgl. auch J. W. Buchta, Journ. Opt Soc Amer. **10**, 581, 1925.

[3]) B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922.

[4]) E. Brüche, Forschung und Technik 1930, S. 23. Berlin, Julius Springer. ZS. f. Phys. **64**, 186, 1930.

nach ganzzahligen Vielfachen von X immer wieder abbilden. Jeder beliebige Strahlquerschnitt, z. B. die (ausgedehnte) Emissionsfläche, bildet sich nach ganzen Vielfachen von $2X$ aufrecht in natürlicher Größe ab. Hierfür liegen experimentelle Befunde vor (Strukturbilder der Kathode).

Die Geometrie dieser Abbildung entspricht sehr weit derjenigen, die bei der Strahlsammlung im homogenen Felde einer langen Spule[1]) auftritt. Beschränkt man, wie das bei den praktisch verwendeten Sammelspulen bekanntlich fast stets geschieht, die Einwirkung der Spule auf einen kleinen Teil der Gesamtstrahllänge, so ergibt sich eine in sehr hohem Maße optisch fehlerfreie *Linse*, für die die bekannten Linsengesetze gelten[2]).

Da, wie oben dargelegt, die optische Grundbedingung, nämlich die achsenproportionale Richtungsänderung der Kathodenstrahlen, auch bei der homogenen Raumladung erfüllt ist, muß es möglich sein, mit ihrer Hilfe eine Elektronen*linse* zu schaffen, wenn die Länge der wirksamen Raumladung auf einen Teil des Strahles beschränkt wird. Es wird jedoch, wie bei der Sammelspule, nur möglich sein, eine *Sammel*linse zu erhalten. Eine Zerstreuungslinse würde nur bei negativer Raumladung entstehen.

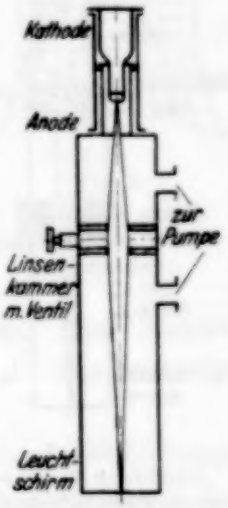


Fig. 1.
Elektrodenlose Raumladungslinse (schematisch).

Diese Beschränkung der Länge könnte *erstens* dadurch gelingen, daß man über die „Linsendicke" einen höheren Druck aufrechterhält, als im Gegenstands- und Bildraum. Dies geschieht zweckmäßigerweise mit Hilfe des Wienschen Strömungsverfahrens[3]), indem nach Fig. 1 die durch das Ventil in die Linsenkammer einströmende Luft nach beiden Seiten durch eine genügend leistungsfähige Pumpe über die als Drossel dienenden beiden Strahlblenden abgesaugt wird. Man erhielte so eine elektrodenlose Linse, deren Brennweite durch Regelung der Luftzufuhr (Ventil) oder der Strömungsdrossel (Blenden) verändert werden könnte.

Zweitens läßt sich die Beschränkung der Länge dadurch erreichen, daß man die Erzeugung der Raumladung nicht mehr dem zu konzentrierenden Strahle überläßt, sondern durch eine Hilfsentladung besorgt.

---

[1]) E. Riecke, Wied. Ann. **13**, 191, 1881.

[2]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektrotechn. **18**, 583, 1927; E. Ruska u. M. Knoll, ZS. f. techn. Phys. **12**, 389, 1931; M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932.

[3]) W. Wien, Ann. d. Phys. **76**, 117, 1925.

Eine dazu geeignete Anordnung zeigt Fig. 2. Das abbildende Element besteht aus drei koaxialen Lochelektroden, von denen die mittlere die negative Hilfsspannung erhält. Es bildet sich nun unter passendem Vakuum bei geeigneter Spannung eine Entladung aus, bei der von der mittleren Elektrode nach beiden Seiten ein leuchtender, in der Achse verlaufender Strahl durch die geerdeten Blenden in die Apparatur dringt, wo er sich allmählich in diffuses Leuchten verliert. In der Mittelebene der inneren Elektrode setzt der Strahl sehr scharfkantig an, was an der durch Kathodenzerstäubung gebildeten, schmalen, ringförmigen Spur erkennbar und durch seitliches Anbohren der Mittelelektrode auch visuell nachweisbar ist. Schon beim Austritt aus der 1 cm hohen Mittelscheibe ist der Strahl axial gerichtet.

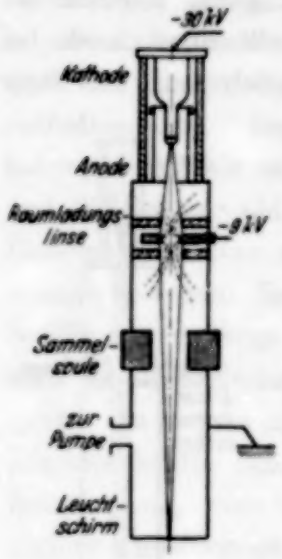


Fig. 2.
Abbildung durch eine kurze Raumladungssäule (Fremdionisation).

Bildet man mit einer Sammelspule, die zwischen dieser Anordnung und dem Leuchtschirm liegt (Fig. 2), verschiedene Querschnitte der Hilfsentladung mittels des von ihr erzeugten Elektronenbündels ab, so zeigen sich alle Einzelheiten einer gewöhnlichen Ionenentladung, nämlich Ansatz der Entladung an der Kathode (hier ringförmig) und ein kleinster Querschnitt mit hoher Intensität in unmittelbarer Nähe der Mittelebene des Systems, mit einem ringförmigen Hof[1]).

Schickt man nun durch das beschriebene Elektrodensystem einen Strahl schnellerer Elektronen, so kann man mit ihm durch die optische Wirkung der Hilfsentladung sowohl die Kathode als auch beliebige zwischen Kathode und abbildendem System liegende Strahlquerschnitte abbilden. Die Veränderung der Brennweite erfolgt durch Variation der Stromstärke der Hilfsentladung, so daß in einfacher Weise auf verschiedene Objekte eingestellt werden kann.

Bei der experimentellen Ausführung wurden zunächst Kathodenstrahlen von etwa 30 kV der Beeinflussung unterworfen. Um eine Kathodenabbildung zu erhalten, mußten bei einem Druck von $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg ungefähr

[1]) Es ist möglich, daß sich nach diesem Prinzip der ringförmigen Kathode günstige Elektronenquellen (Entladungsröhren) mit geringen Alterungswerten bauen lassen. Zu ihrer Untersuchung wird man ähnlich wie bei Untersuchungen von irgendwelchen Steuerungsvorgängen an Kathodenstrahlen mit Vorteil Sammelspulen als optisch einwandfreie Linsen in Mikroskopanordnung verwenden.

9 kV an die Raumladungslinse angelegt werden. Es zeigt sich, daß die entstehenden Bilder gewisse Fehler besitzen. So weist das in Fig. 8 schematisch wiedergegebene Bild eines quadratischen Netzes eine kissenförmige Verzeichnung auf; weiter ist im optischen Mittelpunkt eine kreisförmige Störung zu sehen. Gerade diese „Bildfehler" können Aufschlüsse über gewisse Eigenschaften des abbildenden Raumladungsfeldes geben; bei dessen Untersuchung benutzt man also den Hauptstrahl als „Sonde", die die Hilfsentladung selbst nicht stört.

Der Nachweis, daß es sich bei dieser Abbildung nicht etwa um die Wirkung des elektrostatischen Feldes zwischen den Elektroden[1]) handelt, ist dadurch gegeben, daß bei Steigerung der Hilfsspannung von Null bis zu einem Schwellenwert eine Beeinflussung des Hauptstrahles nicht beobachtet werden kann. Bei Überschreitung dieser Schwellenspannung setzt plötzlich eine konzentrierende Wirkung ein. Im gleichen Moment läßt sich in der Elektrodenanordnung das Eintreten einer Entladung am bläulichen Leuchten beobachten. Legt man an die innere Elektrode positive Spannung, so läßt sich zuerst ebenfalls eine Beeinflussung nicht beobachten; oberhalb der Schwellenspannung ließ sich bei dieser Anordnung eine stabile Entladung nicht aufrechterhalten. Eine elektrostatische Linse müßte natürlich bei umgekehrter Polarität eine Zerstreuungswirkung zeigen.

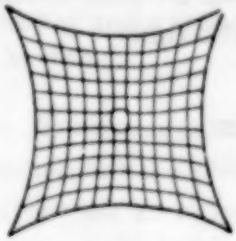


Fig. 8.
Abbildung eines quadratischen Netzes (schematisch).

Für eine spätere günstigere Verwirklichung der angegebenen Abbildungsmethode ist folgendes zu sagen: Es ist zu hoffen, daß es, etwa durch Anwendung von Netzen oder von Strahlhindernissen, gelingt, die Hilfsentladung nur nach einer Seite, beispielsweise gegen die Kathode des Hauptstrahles zu, brennen zu lassen. Dadurch würde der Verwertungsraum des Hauptstrahles frei von den langsamen Elektronen der Hilfsentladung. Falls sich dieses Ziel so nicht erreichen läßt, lassen sich jedenfalls die langsameren Elektronen durch Ablenkfelder oder Lenardfolien ausfiltern. Die notwendige Raumladung läßt sich um so leichter erzeugen, je niedriger die Spannung der Hilfsentladung sein kann, weil das Ionisierungsvermögen

[1]) Solche Abbildungen wurden von C. J. Davisson u. C. J. Calbick, Phys. Rev. **38**, 585, 1931 und von E. Brüche, Naturwissenschaften **20**, 49, 1932 erhalten und lassen sich natürlich auch mit einer der beschriebenen Elektrodenanordnung ähnlichen erreichen. Vgl. auch M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 625, 1932.

der Elektronen bei 300 Volt ein Maximum hat. Daher muß der Gasdruck im Abbildungssystem relativ hoch sein. Da man zur Erzeugung der schnellen Elektronen des Hauptstrahles bei Ionenröhren (die bei den Versuchen in Form von Metallentladungsröhren benutzt wurden) eines relativ niedrigen Druckes bedarf, wird sich eine ähnliche Vakuumanordnung wie bei Fig. 1 empfehlen.

Ein Urteil über die Anwendungsmöglichkeiten der Raumladungslinse kann erst gefällt werden, wenn genauere Untersuchungen über deren Gesetzmäßigkeiten vorliegen.

Herrn Prof. Matthias danken wir für die Ermöglichung der Arbeit, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die finanzielle Unterstützung.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

Relativistische Korrektur der Abbildungsgesetze einer magnetischen Sammellinse für Kathodenstrahlen.

Von **F. Ollendorff** und **G. Wendt** in Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932.)

Es wird das quasioptische Verhalten schneller Kathodenstrahlen im Felde einer Magnetspule mittels der Gleichungen der speziellen Relativitätstheorie behandelt. Es ergibt sich, daß die relativistisch angezeigten Korrekturen gegenüber der Newtonschen Bewegung bereits bei technisch häufig angewandten Beschleunigungsspannungen erheblich werden können.

Wie H. Busch[1]) zeigen konnte, verhält sich eine Konzentrierspule bei Kathodenstrahlröhren wie eine Sammellinse der geometrischen Optik. Hier sollen die von ihm abgeleiteten Beziehungen relativistisch korrigiert werden.

Ein Elektron verlasse die Anodenblende mit der Geschwindigkeit v. Diese ist nach dem Energiesatz bestimmt durch die Gleichung

$$m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right) = U_a \cdot q_0. \tag{1}$$

Hierin bedeutet m_0 die Ruhemasse des Elektrons, q_0 seine Ladung, c die Lichtgeschwindigkeit und U_a die Anodenspannung. Bezeichnen wir mit η das Verhältnis q_0/m_0, so erhalten wir aus der obigen Gleichung für v

$$v = c \sqrt{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{U_a \cdot \eta}{c^2}\right)^2}} = \sqrt{2\, U_a \cdot \eta} \cdot \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{U_a \cdot \eta}{c^2}}}{1 + \frac{U_a \cdot \eta}{c^2}}. \tag{2}$$

Nun ist aber die erste Wurzel die Geschwindigkeit des Elektrons nach der klassischen Mechanik. Das Verhältnis der wirklichen zur klassisch berechneten Geschwindigkeit ist also

$$\frac{v}{v_{kl}} = \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{U_a \cdot \eta}{c^2}}}{1 + \frac{U_a \cdot \eta}{c^2}}. \tag{3}$$

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926.

Rechnen wir U_a in Kilovolt, so ist

$$\frac{v}{v_{kl}} = \frac{\sqrt{1 + 0{,}000983 \cdot U_a^{kv}}}{1 + 0{,}001967\, U_a^{kv}} \approx \frac{\sqrt{1 + \frac{U_a^{kv}}{1000}}}{1 + \frac{2\, U_a^{kv}}{1000}}. \tag{3a}$$

Diese Beziehung ist in Fig. 1 dargestellt.

Wie Busch gezeigt hat, ist für enge Strahlenbündel nur die Axialkomponente des Spulenfeldes von merkbarem Einfluß auf die Gestalt des Elektronenstrahles. Betrachten wir also das Elektron in einem mit der Geschwindigkeit v in Achsrichtung bewegten Koordinatensystem (*), so ist es bezüglich der z^*-Achse in Ruhe, d. h. $z^* \equiv 0$. Die Transformationsgleichungen lauten also

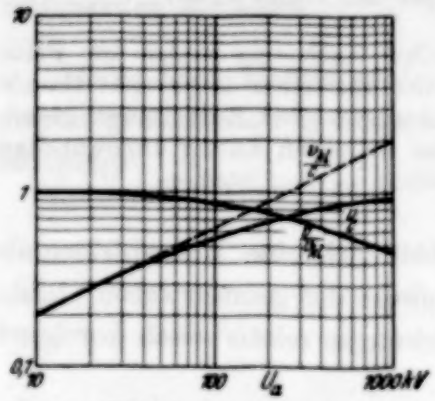


Fig. 1. Wirkliche und klassisch berechnete Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung.

$$z = \frac{v\, t^*}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}; \quad \mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}_z^*. \tag{4}$$

Die von Busch abgeleiteten klassischen Bewegungsgleichungen für ein im axialen magnetischen Felde bewegtes Elektron gelten in dem neuen Koordinatensystem in Strenge:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\varphi}^* &= -\frac{\eta\, \mathfrak{A}^*}{r^*}, \\ \ddot{r}^* &= -\frac{\partial}{\partial r^*}\left(\frac{1}{2} \cdot \eta^2\, \mathfrak{A}^{*2}\right), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

φ^* und r^* sind Polarkoordinaten, $\mathfrak{A}^*$ die Zirkularkomponente des magnetischen Vektorpotentials. $\mathfrak{A}^*$ läßt sich für Achsennähe entwickeln in

$$\mathfrak{A}^* = \frac{r^*}{2} \cdot \mathfrak{H}_z^*(0) - \frac{(\frac{1}{2} r^*)^3}{1 \cdot 2} \cdot \mathfrak{H}_z^{*\prime\prime}(0) + \cdots \tag{6}$$

Führen wir die in (5) angegebene Operation aus, wobei wir die höheren Glieder gegen das erste vernachlässigen, so ist

$$\left.\begin{aligned} \dot{\varphi}^* &= -\frac{\eta}{2} \cdot \mathfrak{H}_z^*, \\ \ddot{r}^* &= -\frac{\eta^2\, r^*}{4} \cdot \mathfrak{H}_z^{*2}. \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

Die zweite der beiden Gleichungen ist linear und homogen in r^*. Alle ihre Lösungen, die zur Zeit $t^* = t_1^*$ verschwinden, gehen für gleiche Werte $t^* = t_2^*$ durch Null, d. h. von einem Achspunkt im festen Koordinatensystem ausgehende Elektronenstrahlen werden wieder in einem Achspunkt vereinigt.

Ist das Einflußgebiet der Spule klein gegen die Länge des Elektronenstrahles, so daß er vor und nach diesem Gebiet merklich geradlinig verläuft und nur im Gebiet selbst eine Richtungsänderung erfährt, so kann man während seiner Verweilzeit im Spulenfeld $r^* = r_0^* = \text{Konst.}$ setzen, so daß gilt

$$\ddot{r}^* \approx -\frac{\eta\, r_0^*}{4} \cdot \mathfrak{H}_z^{*2}. \tag{5 b}$$

Die Geschwindigkeitsänderung im bewegten Koordinatensystem, die der Richtungsänderung im festen entspricht, ist

$$\Delta(\dot{r}^*) = \int_{-\infty}^{+\infty} \ddot{r}^*\, dt^* = -\frac{\eta^2 \cdot r_0^*}{4} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^{*2}\, dt^* = \frac{\eta^2\, r_0^*}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^2\, dz \cdot \frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{v}. \tag{7}$$

Die Konzentrierspule sei durch einen Kreisstrom vom Halbmesser R und der Durchflutung D angenähert (Fig. 2). Dann ist das magnetische Feld auf der Spulenachse

$$\mathfrak{H}_z = \frac{2\pi D R^2}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \tag{8}$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{H}_z^2\, dz = 4\pi^2 D^2 \cdot R^4 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dz}{(R^2+z^2)^3} = \frac{D^2}{R} \cdot \frac{3}{2} \cdot \pi^3. \tag{9}$$

Somit ist

$$\Delta \dot{r}^* = +\frac{\eta^2 \cdot r_0^*}{4} \cdot \frac{D^2}{R} \cdot \frac{3\pi^3}{2} \cdot \frac{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{v}. \tag{7 a}$$

Die Zeit, die das Elektron im bewegten Koordinatensystem braucht, um vom Ausgangspunkt bis zur Spule zu kommen, sei Δt_1^*, die Bewegungsdauer von der Spule bis zur Wiederkehr zur Achse Δt_2^*. Weiter sei w^* die radiale Austrittsgeschwindigkeit, $\Delta \dot{r}^* - w^*$ die entgegengesetzt gezählte Geschwindigkeit nach Verlassen des Spulenfeldes (Fig. 3). Dann ist

$$w^* \Delta t_1^* = (\Delta \dot{r}^* - w^*)\, \Delta t_2^* = r_0^*. \tag{10}$$

Diese Beziehung können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{\Delta t_1^*} + \frac{1}{\Delta t_2^*} = \frac{w^*}{r_0^*} - \frac{w^*}{r_0^*} + \frac{\Delta r^*}{r_0^*} = \frac{\eta^2}{4} \cdot \frac{D^2}{R} \cdot \frac{3\pi^3}{2} \cdot \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{v} = \frac{1}{\Delta t_0^*} \cdot \quad (11)$$

Fig. 2. Elektronenbahn bei „schmalem" Spulenfeld.

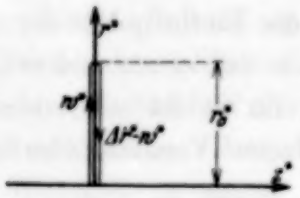


Fig. 3. Elektronenbahn und Elektronengeschwindigkeit im bewegten Koordinatensystem.

Wir transformieren jetzt wieder zurück auf das feste Koordinatensystem, wobei wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} a &= \frac{v \cdot \Delta t_1^*}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \text{ (Gegenstandsweite)}, \\ b &= \frac{v \cdot \Delta t_2^*}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \text{ (Bildweite)}, \\ f &= \frac{v \cdot \Delta t_0^*}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \text{ (Brennweite)}. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Dann gilt also:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} = \frac{\eta^2}{4} \cdot \frac{D^2}{R} \cdot \frac{3\pi^3}{2} \cdot \frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{v^2}, \quad (13)$$

das bekannte Gesetz der geometrischen Optik. Führen wir noch für v die in (2) gefundene Beziehung ein, so folgt für die Brennweite der Konzentrierspule[1])

$$f = \frac{4}{\eta^2} \cdot \frac{R}{D^2} \cdot \frac{2}{3\pi^3} \cdot 2U_a\eta \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\frac{U_a\eta}{c^2}\right) = \frac{16}{3\pi^3\eta} \cdot \frac{U_a \cdot R}{D^2} \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\frac{U_a\eta}{c^2}\right) \cdot \quad (14)$$

[1]) Eine grundsätzlich gleiche Formel finden auch Ruska und Knoll (ZS. f. techn. Phys. **12**, 393, 1931), jedoch ist deren Herleitung nicht korrekt.

Rechnen wir U_a in Kilovolt, D in Ampere, so ergibt dies

$$f = 9{,}73 \cdot 10^4 \frac{U_a \cdot R}{D^2} \cdot \left(1 + \frac{U_a}{1000}\right). \tag{14a}$$

Für $c \to \infty$ erhalten wir die Brennweite der klassischen Theorie:

$$f_{kl} = 9{,}73 \cdot 10^4 \cdot \frac{U_a \cdot R}{D^2}. \tag{15}$$

Das Verhältnis der beiden:

$$\frac{f}{f_{kl}} = 1 + \frac{U_a}{1000}, \tag{16}$$

ist also leicht auszuwerten. Man erkennt daraus, daß man etwa für Betriebsspannungen $U_a \geqq 10$ kV die relativistische Korrektur der Brennweite zu beachten hat.

Die Wiedervereinigung von Ionen in Luft bei niederen Drucken[1].

Von **Ernst Lenz** in Stuttgart.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1932.)

Der Koeffizient der Wiedervereinigung von Ionen in Luft wird bestimmt in Abhängigkeit vom Druck im Gebiet von 20 bis 760 mm Hg; er ergibt sich streng proportional dem Druck mit einem Normalwert von $(1{,}7 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$ cm³ sec^{-1} bei 760 mm Hg und 18° C. Die räumliche Verteilung der Ionen wird gemessen und in Rechnung gesetzt. Die Widersprüche in den seitherigen Messungen werden damit, sofern Diffusionsvorgänge berücksichtigt sind, erklärt durch die Vernachlässigung der räumlich inhomogenen Ionenverteilung.

1. *Das Ziel dieser Arbeit* ist die Bestimmung der Druckabhängigkeit des Koeffizienten der Wiedervereinigung von Ionen in Luft. J. J. Thomson und E. Rutherford[2]) haben durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Geschwindigkeit dn/dt angegeben, mit der die Zahl n der in der Volumeneinheit vorhandenen Ionen zeitlich abnimmt; es wird

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2, \tag{1}$$

wenn positive und negative Ionen in gleicher Zahl n vorhanden sind; α ist der Koeffizient der Wiedervereinigung mit der Dimension cm³ sec^{-1}.

Die bisher vorliegenden Messungen der Wiedervereinigung von Ionen bei niederen Drucken haben zu ganz verschiedenen Ergebnissen geführt, ohne daß die Ursache dieser Widersprüche bisher aufgeklärt wäre. Dabei ist die Kenntnis der Wiedervereinigung von Bedeutung bei Untersuchungen über die Heavisideschicht[3]). Dies kann man an den folgenden Beispielen ersehen.

Mißt man etwa aus der Totalreflexion von elektromagnetischen Wellen die Zahl n der in der Volumeneinheit im Gleichgewicht in der Heaviside-

---

[1]) Gekürzte Bearbeitung der Dissertation Stuttgart 1931.

[2]) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. (5) **42**, 392, 1896. Man vergleiche die Artikel in den Handbüchern. R. Seeliger, Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus III, S. 351; K. Przibram, Handb. d. Phys. XXII, 307; E. Schweidler, Handb. d. Experimentalphys. **13**, I, S. 1.

[3]) K. Försterling u. H. Lassen, ZS. f. techn. Phys. **12**, 454, 502, 1931.

schicht vorhandenen Ionen, so kann man bei Kenntnis der Größe der Wiedervereinigung zurückschließen auf die Ionisierungsstärke q, das ist die Zahl der pro Kubikzentimeter und Sekunde gebildeten Ionenpaare und damit auf die Intensität der Strahlung, welche die Ionisierung bewirkt. Ein anderes Beispiel ist das folgende: Beobachtungen über die Ausbreitung von Radiosignalen bei Sonnenauf- und -untergang machen es sicher, daß die Leitfähigkeit der Heavisideschicht bei Tag durch die Sonnenstrahlung bedingt ist. Es wird aber auch eine Leitfähigkeit bei Nacht beobachtet, und hierfür sind heute noch zwei Erklärungen möglich: die eine sagt, die nächtliche Leitfähigkeit ist die Nachwirkung der tagsüber durch die Sonnenstrahlung gebildeten Ionen; aus dieser Annahme folgt dann, daß die Wiedervereinigung von Ionen in der Heavisideschicht viel langsamer vor sich gehen muß als die bei Ionen an der Erdoberfläche; man vermutet, daß dieser Unterschied bedingt ist durch die Verschiedenheit des Luftdruckes; bei einer genaueren Untersuchung der Verhältnisse ist man also auf die Kenntnis der Druckabhängigkeit der Wiedervereinigung angewiesen. Eine andere Erklärung der nächtlichen Leitfähigkeit ist möglich, wenn man die Ultrastrahlung[1]) als Ionisator annimmt. Folgen wir dieser Annahme, so handelt es sich wieder darum, die Zahl der gebildeten Ionen und daraus die Stärke der Höhenstrahlung zu bestimmen; kennt man die Wiedervereinigung, so besteht in diesem Falle die Aussicht, die Absorptionskurve der Höhenstrahlung zu erhalten in Höhen, die anders nicht zu erreichen sind. Zum dritten und letzten Beispiel wollen wir das folgende wählen: Die Kenntnis der Wiedervereinigung erlaubt bei Beobachtungen des zeitlichen Verlaufs der Ionendichte, d. h. der Reflexionsverhältnisse an der Heavisideschicht, den Druck zu bestimmen für die Höhe, in der die Reflexion stattfindet, und zwar dann, wenn der Zusammenhang zwischen Druck und Wiedervereinigung bekannt ist. Alle unsere Beispiele führen auf die Notwendigkeit, diesen Zusammenhang zu kennen. Im nächsten Abschnitt wird zusammengestellt, was aus Messungen darüber bekannt ist.

2. *Die bisherigen Messungen* beruhen auf der Anwendung der folgenden Gleichungen: Bezeichnet q die Zahl der pro Sekunde und Kubikzentimeter gebildeten Ionenpaare, dann geht der Anstieg der Ionendichte n mit der Zeit nach der Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = q \tag{2}$$

[1]) H. Benndorf, Phys. ZS. **27**, 686, 1926; man vergleiche dazu E. Regener, Gerlands Beitr. z. Geophys. **24**, 1, 1929; H. Hellmann, Ann. d. Phys. (5) **5**, 707, 1929.

vor sich; geht gleichzeitig durch Wiedervereinigung der Teil αn^2 verloren, dann wird der zeitliche Verlauf der Ionendichte angegeben durch die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2. \tag{3}$$

Je nach den physikalischen Verhältnissen, oder mathematisch gesprochen, den Anfangsbedingungen, erhält man folgende Lösungen dieser Gleichung:

1. Für $t = 0$, $n = 0$, $q_t = \text{const}$ wird

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \frac{e^{2\sqrt{q \cdot \alpha} \cdot t} - 1}{e^{2\sqrt{q \cdot \alpha} \cdot t} + 1} \tag{4}$$

und 2. für $t = 0$, $n = n_0$, $q_t = 0$ wird

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \alpha t; \tag{5}$$

die Gleichung (4) gibt den Anstieg der Ionendichte n mit der Zeit bis zum Gleichgewichtswert

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \tag{6}$$

für $t = \infty$; die Gleichung (5) dagegen den Abfall. Mißt man den zeitlichen Verlauf der Ionendichte, so kann man aus ihrem Anstieg oder Abfall den Wert von α berechnen; es ist üblich, diese Methoden als „direkte" zu bezeichnen im Gegensatz zu den „indirekten", bei denen der Vorgang durch Überlagerung eines elektrischen Feldes E geändert wird. Sind u_+ und u_- die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen, so bildet sich im einfachsten eindimensionalen Falle pro Zentimeter Weglänge ein Ionenstrom

$$i = n\,(u_+ + u_-) \cdot E, \tag{7}$$

natürlich nur, wenn die Stromdichte so klein gewählt ist, daß die Feldverteilung nicht merklich gestört wird; für den Gesamtvorgang maßgebend wird dann die Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = q - \alpha n^2 - i. \tag{8}$$

Diese Gleichung läßt sich in zweierlei Weise vereinfachen: Man kann einen Vorgang betrachten, bei dem $q = 0$ ist, oder einen solchen, bei dem $dn/dt = 0$ ist; in jedem Falle ist aber die Kenntnis der Summe der Ionenbeweglichkeiten notwendig für die Berechnung des Koeffizienten α der Wiedervereinigung; handelt es sich schließlich darum, seine Druckab-

hängigkeit zu bestimmen, so muß man bei den „indirekten" Methoden auch die Druckabhängigkeit der Summe der Ionenbeweglichkeiten kennen.

Die Ergebnisse der bisherigen Messungen der Wiedervereinigung bei niederen Drucken sind in Fig 1 zusammengestellt Es ist aufgetragen der Koeffizient α der Wiedervereinigung in Abhängigkeit vom Druck bis zu einer Atmosphäre. Die erste Messung wurde von McClung[1]) ausgeführt nach der Abfallmethode [Gleichung (5)], es ergab sich Unabhängigkeit vom Druck für α. Die zweite Messung stammt von Langevin[2]) [indirekte Methode nach Gleichung (8)]; sie ergibt strenge Proportionalität mit dem Druck, wobei die Summe der Ionenbeweglichkeiten, die in die Gleichung eingehen, als umgekehrt proportional dem Druck bestimmt wird. Alle

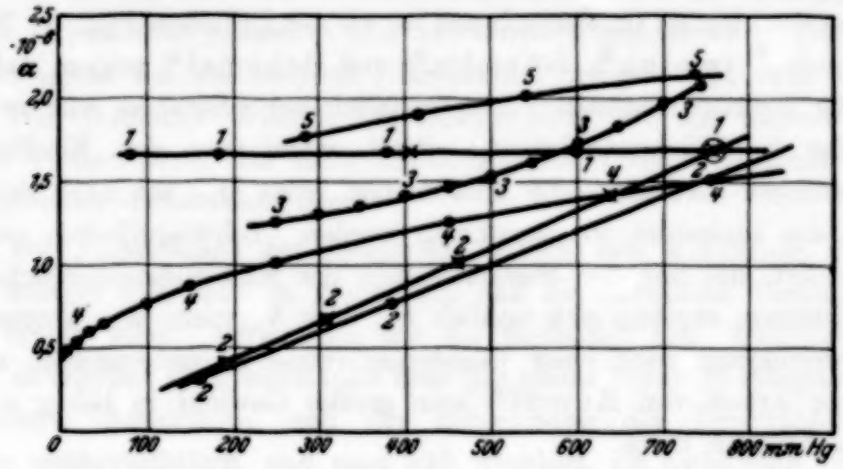


Fig. 1.

übrigen Messungen sollten dazu dienen, den Widerspruch dieser beiden Messungen aufzuklären; abgesehen davon, daß bei allen diesen Messungen nicht einmal die Normalwerte übereinstimmen, ergeben sich, wie man aus der Fig 1 sieht, verschiedene Abhängigkeiten vom Druck: Strenge Proportionalität bei Thirkill[3]), langsame Abnahme bei Retchinsky[4]), Hendren[5]), Rümelin[6]), und neuerdings bei Schemel[7]) wieder Unabhängigkeit der Wiedervereinigung vom Druck.

---

[1]) R. K. McClung, Phil. Mag. **3**, 283, 1902.
[2]) P. Langevin, C. R. **137**, 177, 1903; Ann. chim. phys. **28**, 433, 1903; Journ. de phys. **4**, 322, 1905.
[3]) H. Thirkill, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 488, 1913.
[4]) T. Retchinsky, Ann. d. Phys. **17**, 519, 1905.
[5]) L. L. Hendren, Phys. Rev. **21**, 314, 1905.
[6]) G. Rümelin, Ann. d. Phys. **43**, 821, 1914.
[7]) J. Schemel, Ann. d. Phys. **87**, 137, 1928.

Trotzdem diese Messungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt sind, ist die Verschiedenheit ihrer Ergebnisse nicht dadurch begründet, sondern sie hat ihre Ursache darin, daß die Verhältnisse, unter denen gemessen wird, nicht den Voraussetzungen entsprechen, die in den jeweils angewandten Gleichungen stecken. In erster Linie ist hierbei zu beachten, daß außer der Wiedervereinigung auch durch Diffusion und Adsorption von Ionen an den Gefäßwänden ein unter Umständen beträchtlicher Verlust an Ionen entstehen kann; Langevin[1]) hat diese Verhältnisse untersucht, und man sieht aus seinen Ergebnissen, daß der Versuch aussichtslos ist, die Wiedervereinigung bei sehr niederen Drucken messen zu wollen, es sei denn, man hat bei diesen niederen Drucken Gefäße von einigen Metern Ausdehnung zur Verfügung, so daß der Anteil der Wiedervereinigung der Ionen von gleicher Größenordnung ist wie der Diffusionsverlust. Weiterhin konnten Plimpton[2]), Rümelin[3]) und Schemel[4]) zeigen, daß man wegen der Kolonnenionisation hauptsächlich bei α-Strahlen viel zu große Werte für die Wiedervereinigung erhält, wenn man den Koeffizienten aus Messungen berechnet, die unmittelbar, etwa $^1/_{100}$ sec nach dem Abschalten des Ionisators, vorgenommen werden. Schwierigkeiten ganz besonderer Art, die mit der Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen zusammenhängen, ergeben sich endlich bei dem Versuch, den Vorgang der Wiedervereinigung nach einer Geisslerentladung zu untersuchen, so daß man einer Arbeit von Rumpf[5]) kein großes Gewicht in bezug auf das Ergebnis beilegen kann.

Aus dem Studium der erwähnten Arbeiten haben wir uns die Meinung gebildet, daß die hauptsächliche Ursache der verschiedenen Ergebnisse in der Nichtbeachtung der räumlichen Verteilung der Ionen liegt. Da stets ein endliches Volumen der Messung unterliegt, so hat man die oberen Gleichungen (2) bis (8) auf das ganze Volumen auszudehnen; hierbei muß man aber beachten, daß n quadratisch vorkommt; dies hat zur Folge, daß man nicht einfach durch das der Messung unterliegende Volumen dividieren darf, um den Wert von α pro Kubikzentimeter zu erhalten, wenn nicht n über das ganze Volumen gleichmäßig verteilt ist. Man findet zwar gelegentlich allgemeine Betrachtungen und Ansätze über die räumliche Verteilung der Ionen; wir halten es jedoch für das allein richtige, den räumlichen

[1]) P. Langevin, a. a. O.
[2]) S. J. Plimpton, Phil. Mag. **25**, 65, 1913.
[3]) G. Rümelin, a. a. O.
[4]) J. Schemel, a. a. O.
[5]) E. Rumpf, Ann. d. Phys. **66**, 50, 1921.

Verlauf von n, oder da n von q abhängt, den räumlichen Verlauf von q zu messen und in Rechnung zu setzen. Sonst ist man gezwungen, dem Vorschlag von Schemel[1]) zu folgen, das ohne Beachtung der räumlichen Verteilung der Ionen gemittelte α als „Wiedervereinigungswert" zu definieren, im Gegensatz zum „Koeffizienten der Wiedervereinigung"; man sieht aber ein, daß jede Meßanordnung ihren eigenen Wiedervereinigungswert ergibt, dessen Kenntnis nicht von allgemeinem Interesse ist.

In Anbetracht der Unsicherheit der erwähnten Messungen und der eingangs erwähnten Notwendigkeit, die Wiedervereinigung zu kennen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Regener eine neue Arbeit unternommen mit dem Ziel, den wahren Verlauf des Koeffizienten der Wiedervereinigung mit dem Druck festzustellen, wobei der räumliche Verlauf der Ionendichte gemessen und in Rechnung gesetzt wird. Die folgenden Abschnitte werden hierüber Einzelheiten bringen, und zwar in einem ersten Teil (Abschnitt 3 bis 5) die Meßmethode, die aus diesem Grunde gewählt werden muß, und dann in einem zweiten Teil (Abschnitt 6 bis 7) die Ergebnisse dieser Messungen.

3. *Die Entwicklung der Gleichung,* welche den Messungen zugrunde gelegt werden soll, muß so geschehen, daß die räumliche Verteilung der Ionen erfaßt wird. Verwenden wir die Methoden bzw. Gleichungen (4) bis (8), so ergeben sich, wenn man über das ganze Volumen integriert, solch komplizierte Ausdrücke, und die Berechnung der Druckabhängigkeit wird so unübersichtlich, daß man sich überlegt, ob nicht eine einfachere Methode möglich ist für die Bestimmung der Wiedervereinigung. In der Tat geht das folgendermaßen:

Im Gleichgewichtszustand ist $dn/dt = 0$, also nach Gleichung (3) $q = \alpha n^2$, was sich auch als Grenzwert für große Zeiten aus der Anstiegsgleichung (4) ergibt als $n = \sqrt{q/\alpha}$. Formal ist dies die einfachste Gleichung für eine Bestimmung von α, wenn man n bestimmt, das ist die Zahl der im Gleichgewicht vorhandenen Ionen, denn q, die Zahl der erzeugten Ionen, ergibt sich aus dem Sättigungsstrom als $\int_v q_v dV$. Hat man einen Kondensator, in dem von einem bestimmten Zeitpunkt an dauernd ionisiert wird, so werden in dem Augenblick, in dem eine elektrische Spannung an den Kondensator angelegt wird, die vorhandenen Ionen auf die Elektroden befördert, dazu erhält man aber noch eine weitere Aufladung der Elektroden durch den Sättigungsstrom, der fließt, solange das elektrische Feld vor-

[1]) J. Schemel, a. a. O.

handen ist. Bezeichnet man die pro Kubikzentimeter vorhandenen freien Ionen mit n_{t_1}, wo der Index t_1 bedeute, daß das elektrische Feld t_1 sec nach dem Einschalten des Ionisators angelegt wird, und die durch den Sättigungsstrom abgeschiedenen Ionen mit n_{t_2}, wo der Index t_2 bedeute, daß der Strom t_2 sec lang fließt, dann ist die gesamte abgeschiedene Ladung die Summe $n = n_{t_1} + n_{t_2}$. War die Zeit t_1 so groß, daß Gleichgewicht vorhanden war, dann ist

$$n_{t_1} = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \text{ und } n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} + q \cdot t_2. \tag{9}$$

Prinzipiell ist dies natürlich eine Näherung, denn Gleichgewicht wird theoretisch erst nach unendlich langer Zeit erreicht; da es praktisch sich aber schon nach endlicher Zeit einstellt, so kann man aus dieser Gleichung α mit genügender Genauigkeit folgendermaßen bestimmen: t_2 wird variiert und n in Funktion von t_2 aufgenommen; hierbei müßte sich eine Gerade ergeben, deren Ordinatenabschnitt $\sqrt{q/\alpha}$ ist; da man q aus dem Sättigungsstrom bestimmen kann, so ist also α berechenbar. Es ist aber ungünstig, so zu verfahren; man kann bei kleinen Zeiten t_2 nicht messen, weil die durch den Sättigungsstrom abgeschiedene Ionenmenge bei kleinen Zeiten nicht mehr proportional der Zeit ist; man hätte also $\sqrt{q/\alpha}$ durch Extrapolation bis zum Achsenschnitt zu bestimmen. Durch eine Umformung kann man das geschickter machen: Setzt man

$$t_2 = K \cdot t, \tag{10}$$

wo

$$t = t_1 + t_2, \tag{11}$$

also die Gesamtzeit des Vorganges seit Beginn der Ionisierung bis zum Abschalten der Spannung ist, dann wird

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} + q \cdot K \cdot t. \tag{12}$$

Gibt man endlich die Aufladung als „mittlere Stromdichte" an, indem man mit t dividiert, so wird

$$i = \frac{n}{t} = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \cdot \frac{1}{t} + K \cdot q, \tag{13}$$

setzt man endlich $1/t = s$, weil es bequemer ist, eine Gerade zu zeichnen statt einer Hyperbel, so ergibt sich

$$i = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \cdot s + K \cdot q. \tag{14}$$

Diese Gleichung gilt, wie vorausgesetzt, nur für ein Volumenelement, man hat also noch über das ganze Volumen zu integrieren. Wir werden die experimentelle Anordnung so wählen, daß i und q nur von einer einzigen Koordinate x abhängen, dann ergibt sich als „mittlerer Strom pro cm²"

$$\bar{i} = \int_0^d i_x \, dx = \frac{s}{\sqrt{\alpha}} \cdot \int_0^d \sqrt{q_x} \, dx + K \cdot \int_0^d q_x \, dx. \tag{15}$$

Bezeichnen wir das Schlußglied mit $\bar{i}_0$, dann wird

$$\alpha = \left(\frac{s}{\bar{i} - \bar{i}_0}\right)^2 \cdot \left\{\int_0^d \sqrt{q_x} \, dx\right\}^2. \tag{16}$$

Bei der Bestimmung des Koeffizienten α der Wiedervereinigung wird es sich also bei unseren Messungen darum handeln, die beiden Klammerausdrücke zu messen. Will man die Druckabhängigkeit von α messen, so hat man bei jedem Druck den Wert der beiden Klammerausdrücke zu bestimmen; beide Klammern sind bei jeweils gleicher räumlicher Ionenverteilung voneinander unabhängig, man hat also in diesem Falle einfach die Druckabhängigkeit von jedem Klammerausdruck zu messen.

4. *Die Bedeutung der beiden Klammerausdrücke der Gleichung (16).* Betrachten wir zunächst den zweiten Klammerausdruck

$$\left\{\int_0^d \sqrt{q_x} \, dx\right\}^2$$

in Gleichung (16). Ionisiert man Luft in einem Plattenkondensor, z. B. mit Uranoxyd, das auf einer Platte ausgebreitet liegt, dann ist der Sättigungsstrom $J = \int_0^d q_x \, dx$, wo q_x die an der Stelle x pro Quadratzentimeter und Schichtdicke dx durch die α-Strahlen erzeugte Zahl von Ionenpaaren ist und d die Reichweite der α-Strahlen, falls diese kleiner ist als der Plattenabstand, anderenfalls der Plattenabstand. Variiert man also den Plattenabstand von 0 bis d und mißt die zugehörigen Sättigungsströme, so kann man daraus durch graphische Differentiation und Integration diesen Klammerausdruck berechnen; dies hat für jeden Druck zu geschehen.

Betrachten wir jetzt den ersten Klammerausdruck $(s/\bar{i} - \bar{i}_0)^2$ in Gleichung (16). $\bar{i}$, $\bar{i}_0$ und s sind definiert nach Gleichung (15) aus $\bar{i} = C \cdot s + \bar{i}_0$. Variiert man die Größe s, die wir als Abkürzung für $1/t$

gesetzt haben, wo t die Dauer des ganzen Prozesses ist, und mißt die zugehörigen Werte $\bar{i}$, so muß das graphisch eine Gerade geben. $\bar{i}_0$ ist ihr Ordinatenabschnitt und $(s/\bar{i} - \bar{i}_0)$ ihre reziproke Neigung im Achsenschnittpunkt. Zur Messung dieser Geraden haben wir an einem bestimmten Zeitpunkt den Ionisator einzuschalten; nach verschiedenen Zeiten, wir haben sie mit t_1 bezeichnet, ist ein elektrisches Feld anzulegen von der Dauer t_2 sec; die dabei auf den Platten abgeschiedene Ionenmenge ist zu messen. Da man schon ein Feld anzulegen hat, so schaltet man den Ionisator am einfachsten auf die Weise ein, daß man ein vorher angelegtes elektrisches Feld ausschaltet; schließlich wiederholt man den Vorgang mehrfach aneinander anschließend, weil dadurch die Meßgenauigkeit für die Bestimmung der „mittleren" Ströme $\bar{i}$ erhöht wird.

Fassen wir das noch einmal zusammen. Experimentell ist folgendes zu machen: Die Luft in einem Plattenkondensator ist zu ionisieren, möglichst

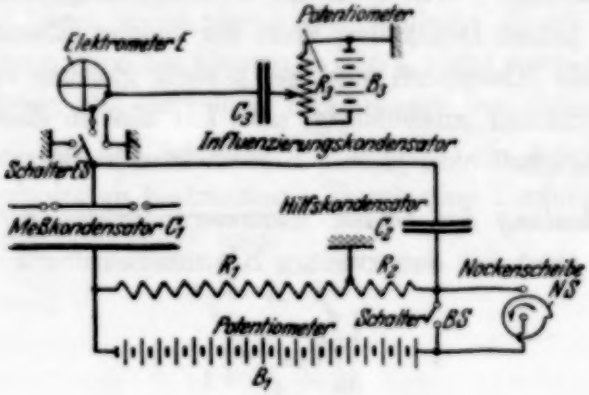


Fig. 2.

zeitlich konstant und so, daß sich eine konstante Ionendichte bildet in Schichten parallel zu den Platten. Bei verschiedenen Drucken und Plattenabständen sind jeweils Sättigungsstrom und „mittlerer" Strom zu messen, letzterer in Funktion der Periode, mit der die Spannung ein- und ausgeschaltet wird.

5. *Die Meßanordnung*, die sich zu der Ausführung dieser Messungen am geeignetsten erwies, ist in Fig. 2 skizziert. Die Ionisationskammer (C_1) ist ein Plattenkondensator aus Messingblech; die obere Platte von 25 cm Durchmesser hat einen Schutzring von 48 cm Durchmesser; der Durchmesser der unteren Platte ist 42 cm. Die Entfernung der beiden Platten kann durch einen Satz von je drei gleichen Glasfüßen bis zu einem Abstand von 30 cm eingestellt werden; dieser ganze Kondensator steht auf einer

ebenen, gußeisernen Grundplatte unter einer vakuumdicht abgeschlossenen Glasglocke von 50 cm innerem Durchmesser; Zuleitungen gehen durch eingekittete Bernsteinstücke. Die untere Platte trägt einen Belag von Uranoxyd, das, in üblicher Weise mit Alkohol verrührt, aufgestrichen ist. Diese Platte mit Uranoxyd ist auswechselbar gegen eine gleich große ohne radioaktiven Belag. Mit dieser wird die in Fig. 2 skizzierte Kompensationsschaltung abgeglichen, die den Zweck hat, Influenzierungsstöße beim Ein- und Ausschalten der Spannung an der Ionisationskammer C_1 für das Meßinstrument E unwirksam zu machen. Dies geschieht durch eine Hilfskapazität C_2, die sich zu C_1 wie die Potentiometerwiderstände R_1 zu R_2 verhalten muß. Diese Abgleichung kann natürlich nur geschehen, wenn die untere Platte keinen Uranoxydbelag trägt.

Da an der Ionisationskammer eine möglichst hohe Spannung nötig ist, so wurde die Kapazität dieses Kompensationskondensators groß gewählt, etwa $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ Farad; damit andererseits keine störenden Polarisationseffekte beim Ein- und Ausschalten der Spannung auftreten, wurde ein Luftkondensator verwendet, nämlich ein Satz von je 20 gekreuzten Messingplatten von $7 \cdot 12 \cdot 0{,}05$ (cm³), von Bernsteinsockeln in gut getrockneter Luft gehalten. Bei einem Potentiometerwiderstand $R_1 = 20600$ Ohm auf der Hochspannungsseite waren die angeschlossenen Vergleichswiderstände R_2 z. B. für einen Plattenabstand 5,1 cm gleich 46,8 Ohm; für 10,2 cm Abstand gleich 24,0 Ohm. Das Einschalten der Hochspannungsbatterie B_1 (Anodenbatterien, auf Glasplatten isoliert aufgestellt) kann von Hand geschehen (BS) oder mittels einer Nockenscheibe (NS), die von einem Grammophonwerk über eine Stufenscheibe angetrieben, periodisch Spannung an einen Elektromagneten anlegt, der seinerseits einen Kontakthebel betätigt. Die geometrische Größe der Nocke gibt das Verhältnis $K = t_2/t$ [Gleichung (10), Abschnitt 3], dies wird gewählt zu $K = 0{,}120$; in Übereinstimmung damit ergeben sich die Ordinatenabschnitte der Kurven Fig. 3 aus den Sättigungsströmen als $K \cdot J$ [Gleichung (15), Abschnitt 3.].

Da der Ionisator während einer Messung dauernd vorhanden ist, so ist eine Nullmethode notwendig; über einen dritten Kondensator C_3 wird durch ein Potentiometer eine solche Spannung auf das Quadrantelektrometer influenziert, als seiner Aufladung entspricht; dadurch vermeidet man einen Ladungsverlust durch „Rückfluß". Die Kapazität dieses Influenzierungskondensators betrug $C_3 = (227 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ Farad; die Spannung B_3 war 200 Volt, der Potentiometerwiderstand $R_3 = 5100$ Ohm;

eine Kontrolle dieser Werte besteht darin, daß der Sättigungsstrom pro Quadratzentimeter einer genügend dicken Uranoxydschicht bekannt ist. Als Beispiele für die Zahlenwerte seien folgende angeführt: Bei 720 mm Hg, 17,8° C, 5,1 cm Plattenabstand, 544 Volt angelegter Spannung und 483 cm² wirksamer Fläche wird ein Sättigungsstrom von $255 \cdot 10^{-12}$ Amp. gemessen, weil in 82,0 sec eine Spannung von 92,0 Volt stetig influenziert wurde. Der „mittlere" Strom betrug $50{,}7 \cdot 10^{-12}$ Amp. bei $s = 0{,}151$; bei 25 gezählten Umdrehungen der Nockenscheibe in 165,3 sec wurden 35,0 Volt ruckweise influenziert; der Wert $(s/\bar{i} - \bar{i}_0)$ wird in diesem Falle $0{,}66 \cdot 10^{12}$ pro Coulomb (Fig. 3).

Im folgenden beziehen sich alle Messungen auf gut getrocknete Luft von Zimmertemperatur (18° C).

6. *Die Messungen* der „mittleren" Ströme und der Sättigungsströme. Sind die Voraussetzungen, die in die Ableitung der Gleichungen [(9 bis 16), Abschnitt 3] hineingesteckt worden sind, bei den Messungen erfüllt, so müssen die gemessenen mittleren Ströme in Funktion von s gerade Linien sein; umgekehrt, erhalten wir keine Geraden, so sind die Voraussetzungen nicht erfüllt. Hierfür gibt es drei Möglichkeiten, die man am besten an Gleichung (14) ablesen kann: erstens, es ist kein Gleichgewicht vorhanden, der Wert $n = \sqrt{q/\alpha}$ ist nicht erreicht, die Größen i sind zu klein gemessen; dies ist um so eher möglich, je kleiner die Zeiten, also je größer s ist; die Geraden gehen dann in Kurven mit kleineren i-Werten über. Eine zweite Abweichung kann durch das zweite Glied von Gleichung (14) bedingt sein: die durch den Sättigungsstrom abgeschiedene Ionenmenge ist nicht mehr proportional der Zeit bei kleinen Zeiten t_2; bei konstantem Verhältnis t_1/t_2 werden also wieder bei großen s-Werten zu wenig Ionen abgeschieden, also eine Änderung, die im gleichen Sinne geht wie vorher. Schließlich kann die Hauptvoraussetzung nicht erfüllt sein, insofern als das, was gemessen wird, vielleicht gar nicht der Vorgang der Wiedervereinigung ist, sondern ein Ionenschwund durch Diffusion nach den Gefäßwänden; nach Untersuchungen von Langevin[1]), auf die am Schlusse dieses Abschnittes eingegangen wird, ist die Ionenzahl im Gleichgewichtszustand nicht $n = \sqrt{q/\alpha}$, sondern kleiner; dies hat zur Folge, daß die Neigung der Geraden [Gleichung (15), Abschnitt 3] im Achsenschnitt geringer wird. Je nach Druck und Gefäßdimension ist die Wirkung der Diffusion verschieden. In den Messungen (Fig. 3, 4) kann man alle diese Einflüsse erkennen. Als

[1]) P. Langevin, a. a. O.

Ordinaten sind aufgetragen in Fig. 3 und 4 die „mittleren" Ströme pro Quadratzentimeter bei verschiedenen Drucken, als Abszissen die Größen s pro Sekunde, und zwar in Fig. 3 für 5,1 cm, in Fig. 4 für 10,2 cm Plattenabstand. Man sieht, daß man im Achsenschnitt der Kurven jeweils mit

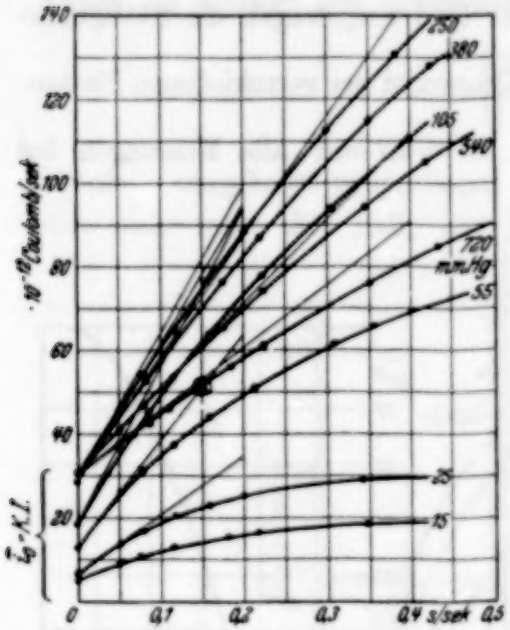


Fig. 3.

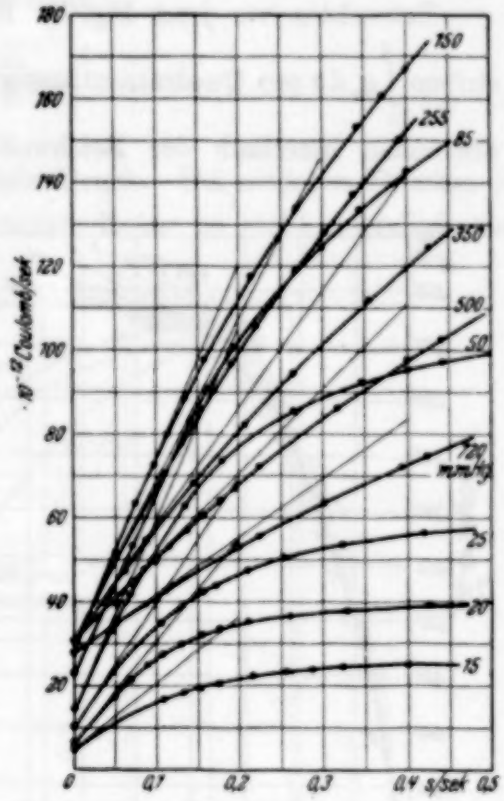


Fig. 4.

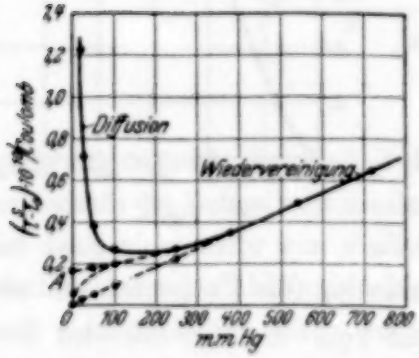


Fig. 5.

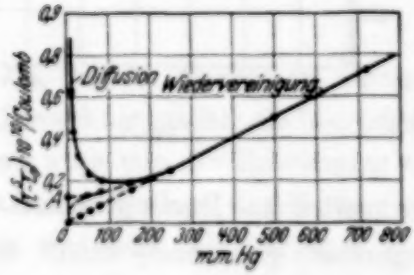


Fig. 6.

genügender Näherung eine Gerade zeichnen kann; woraus folgt, daß lediglich der Einfluß der Diffusion nicht erfaßt wird. In den Fig. 5 und 6 sind die Neigungen der Kurven im Achsenschnitt, also die Werte $s(\bar{i} - \bar{i}_0)$ in Funktion des Druckes angegeben (ausgezogene Kurven). Es ergibt sich

Proportionalität mit abnehmendem Druck bis zu dem Drucke, bei dem die α-Strahlen die obere Platte erreichen; hier beginnen diese Werte größer zu werden; bei niederen Drucken zeigen sie endlich eine sehr beträchtliche Zunahme, dies ist die Wirkung der Diffusion, worüber am Ende dieses Abschnittes noch einiges besprochen wird.

Betrachten wir jetzt Fig. 7. Hier sind aufgetragen die Sättigungsströme $\int_0^d q_x\,dx$ pro Quadratzentimeter Uranoxyd bei verschiedenen Plattenabständen innerhalb der Reichweite $R = 2{,}7$ cm; alle Messungen bei

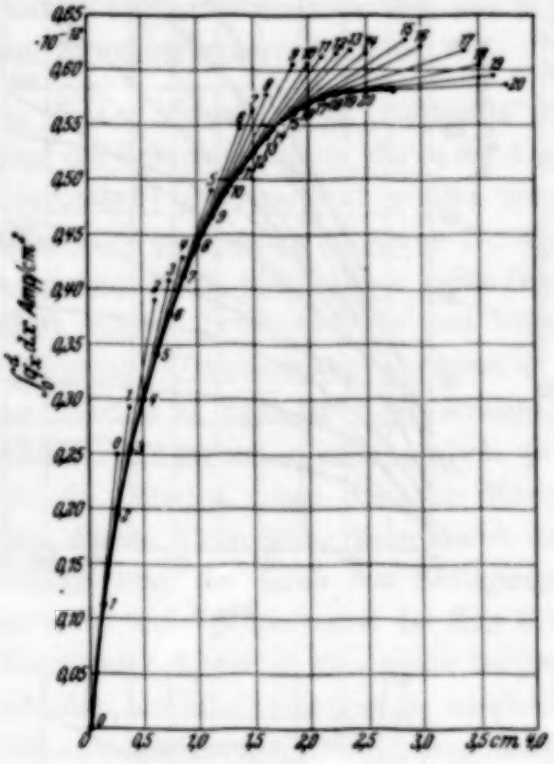


Fig. 7.

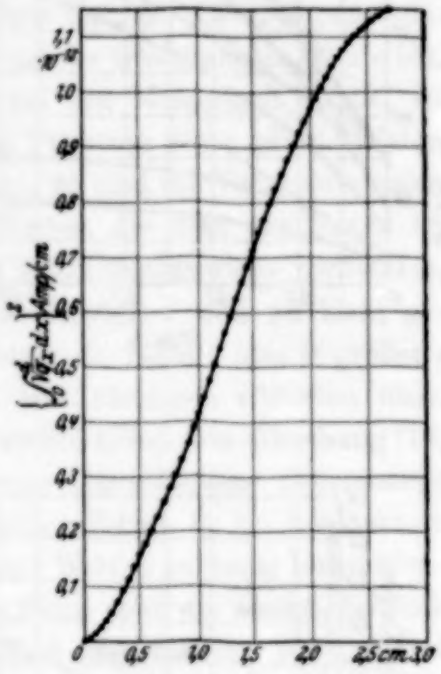


Fig. 8.

Normaldruck. Durch graphische Differentiation (die Tangenten sind nach Augenmaß gezeichnet) erhält man q_x und $\sqrt{q_x}$, damit schließlich durch graphische Integration den Klammerausdruck

$$\left\{\int_0^d \sqrt{q_x}\,dx\right\}^2,$$

dessen Verlauf in Funktion des Plattenabstandes in Fig. 8 gezeichnet ist. Diese Kurven geben zunächst nur den Verlauf des Klammerausdruckes mit

dem Plattenabstand, die Abhängigkeit von dem Druck wird folgendermaßen erhalten: Bei einer unendlich ausgedehnten strahlenden Uranoxydschicht ist die Gesamtzahl der über einem Quadratzentimeter erzeugten Ionen konstant, unabhängig vom Druck. Da nun die Reichweite umgekehrt proportional dem Druck zunimmt, die Ionendichte q_x proportional dem Druck, so verläuft der Klammerausdruck

$$\left\{\int_0^d \sqrt{q_x}\, dx\right\}^2$$

ebenfalls umgekehrt proportional dem Druck. Bei niederen Drucken ist dies nicht mehr der Fall; der Uranoxydbelag ist nicht unendlich aus-

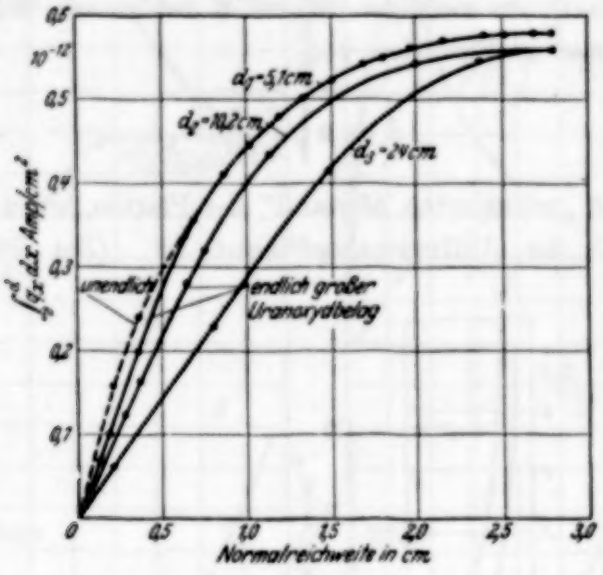


Fig. 9.

gedehnt, es tritt also einmal der Fall ein, wo der Mangel an α-Strahlen außerhalb des Belags sich in seiner Mitte bemerkbar macht; die Ionendichte q ist dann nicht mehr von x allein, sondern auch von der Entfernung r von der Plattenmitte abhängig. Man könnte daran denken, den Verlauf von q mit r in ähnlicher Weise zu bestimmen wie seine Abhängigkeit von x; aber dies geht nicht, denn durch eine notwendige zylindrische Elektrode werden die α-Strahlen abgeblendet, der Verlauf der Ionendichte ein anderer. Glücklicherweise wird bei niederen Drucken, also großen Reichweiten der α-Strahlen, die Ionisation im Meßvolumen homogen, außerdem sieht man aus Fig. 9, daß die Kurven der Sättigungsströme $\int_0^d q_x\, dx$ in Funktion

des Druckes (angegeben in Zentimeter der ausgenützten Normalreichweite) mehr und mehr geradlinig werden, d. h. die Ionisierung q wird proportional dem Druck.

In diesem Gebiet der Homogenität unterhalb 50 mm Hg ist nach Langevin[1]) der Einfluß der Diffusion bekannt. Es ergibt sich im Gleichgewicht statt der Ionenzahl $n = \sqrt{q/\alpha}$ eine kleinere n', von Langevin wird das Verhältnis $(n'/n)^2$ angegeben. Es sei daran erinnert, daß nach den Gleichungen (10 bis 16), Abschnitt 3

$$\left(\frac{1}{n'}\right)^2 = \left(\frac{s}{\bar{i} - \bar{i}_0}\right)^2$$

ist, die infolge der Diffusion zu groß gemessenen $n' = (\bar{i} - \bar{i}_0/s)$ lassen sich hiernach in ihrem richtigen Werte n bei reiner Wiedervereinigung angeben, und zwar in Funktion von

$$d = a \sqrt[4]{\frac{q \cdot \alpha}{4 D^2}},$$

dem sogenannten „reduzierten Abstand" der Platten, wo a halber Plattenabstand und D der Diffusionskoeffizient ist. (Bei 760 mm Hg ist

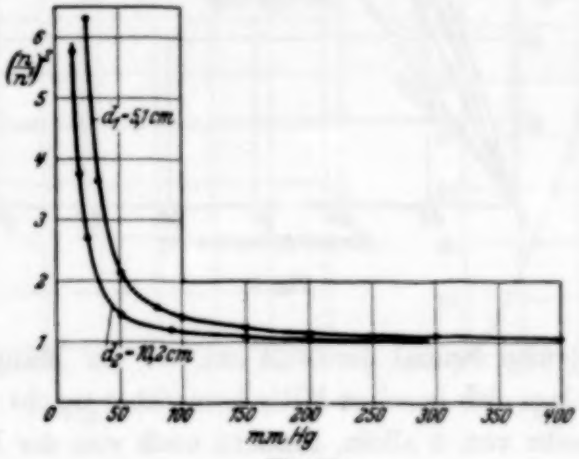


Fig. 10.

$D = 0{,}040\ \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$.) Da sich q proportional p ergibt, D proportional $1/p$ ist, nach Townsend[2]), so wird, wenn α proportional p ist, auch d proportional p; man kann also in diesem Gebiet $(n/n')^2$ auftragen in Funktion von p, wie es in Fig. 10 geschehen ist.

---

[1]) Langevin, a. a. O.
[2]) Townsend, a. a. O.

7. *Das Ergebnis der Messungen* der beiden Klammerausdrücke ist in Fig. 11 zusammengestellt. Es ist aufgetragen der Verlauf der beiden Klammerausdrücke mit dem Druck für zwei verschiedene Plattenabstände, die ausgezogenen Kurven entsprechen den gemessenen Werten.

Die obere Kurve I zeigt den Verlauf des zweiten Klammerausdruckes; vom Normaldruck abwärts ergibt sich zunächst umgekehrte Proportionalität

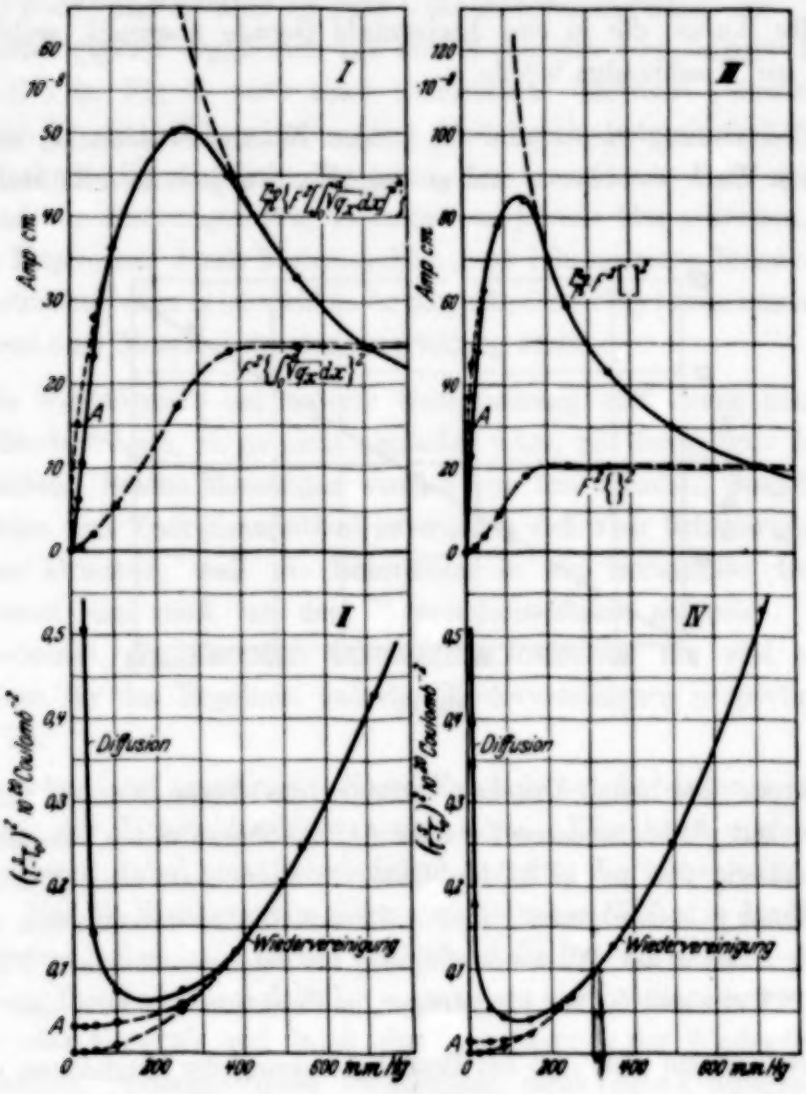


Fig. 11.

bis zu etwa 400 mm Hg, wo die α-Strahlen die obere Elektrode erreichen; dann folgt ein Zwischengebiet, bis sich bei etwa 80 mm Hg Proportionalität des zweiten Klammerausdruckes mit dem Drucke einstellt (*A*). Genau denselben Verlauf zeigt der zweite Klammerausdruck bei

10,2 cm Abstand, obere Kurve III; nur biegt die Kurve hier erst bei 200 mm Hg von der Hyperbel ab, weil eben bei größerem Plattenabstand die α-Strahlen die obere Elektrode erst bei niedrigerem Drucke erreichen.

Diese Punkte bewirken auch in den unteren Kurven II und IV eine Abweichung des ersten Klammerausdruckes vom parabolischen Verlauf; unterhalb 100 mm Hg tritt der Einfluß der Diffusion stark hervor; die oben erwähnte Berechnung des Anteils der Wiedervereinigung allein liefert die gestrichelte Kurve, die in eine horizontale Gerade übergeht, welche die Ordinate bei A schneiden würde.

Zur Berechnung von α sind die beiden Klammerausdrücke, also die zugehörigen Werte der oberen und unteren Kurven, jeweils miteinander zu

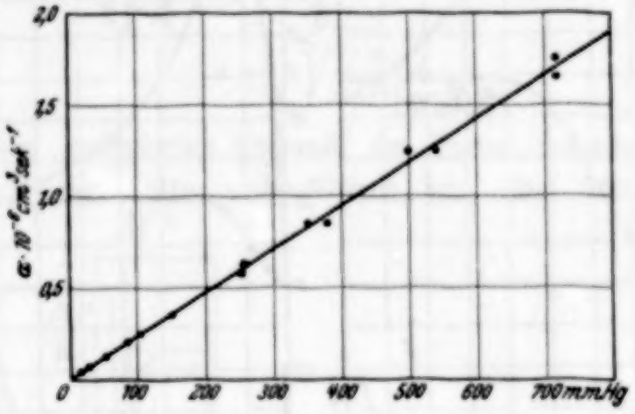


Fig. 12.

multiplizieren. Bei hohen Drucken verlaufen die oberen Kurven mit $1/p$, die unteren mit p^2; bei niederen Drucken (A) die oberen mit p, die unteren sind unabhängig von p; in beiden Gebieten sieht man also sofort, daß α proportional p herauskommt; in Fig. 12 sind die so berechneten Werte des Koeffizienten α der Wiedervereinigung für zwei verschiedene Plattenabstände 10,2 cm und 5,1 cm eingetragen in Funktion des Druckes.

Wir stellen also fest, daß bei Berücksichtigung der ungleichen räumlichen Verteilung der Ionen der Koeffizient α der Wiedervereinigung streng proportional dem Druck ist im Bereich von 20 bis 760 mm Hg. Der Normalwert ist $\alpha = (1{,}7 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^3\,sec^{-1}}$ bei 760 mm Hg und Zimmertemperatur 18° C; die Meßgenauigkeit ist im wesentlichen bedingt durch die wiederholt notwendigen graphischen Methoden der Differentiation und Integration und beträgt etwa 4%.

8. *Schlußergebnis* (Fig. 12). Unser Ergebnis, daß die Wiedervereinigung bei niederen Drucken streng proportional dem Druck verläuft, ist in Übereinstimmung mit einer theoretisch abgeleiteten Formel von J. J. Thomson[1]), wonach $\alpha = \text{const}\,(1/\lambda + 1/\lambda')$ ist; λ und λ' sind die freien Weglängen von positivem und negativem Ion bzw. Elektron; da diese umgekehrt proportional zu dem Druck sind, so wird α proportional mit dem Druck; Thomson berechnet allerdings den Normalwert mit $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ statt 1,7 um etwa 10% zu hoch; dies ist aber als gute Übereinstimmung anzusehen. Dieselbe Druckabhängigkeit ergab sich bei den Messungen von Langevin[2]) und Thirkill[3]) (s. Fig. 1) nach einer „indirekten" Methode [Gleichung (8), Abschnitt 2]; diese Übereinstimmung erklärt sich dadurch, daß einzig bei ihrer Methode die räumliche Verteilung der Ionen keine Rolle spielt. Bei allen anderen Messungen (Fig. 1) kann man jeweils klar erkennen, wo und wie die Ergebnisse durch Nichtbeachtung der inhomogenen Ionenverteilung verfälscht sind; aber es ist nicht mehr möglich, diese Ergebnisse umzurechnen, weil eben eine Messung der Ionenverteilung fehlt.

Die Verhältnisse bei unserer Untersuchung sind etwas kompliziert; man könnte fragen, ob es nicht einfacher wäre, mit homogener Ionisation zu arbeiten. Solche Messungen wurden von uns ebenfalls ausgeführt mit α-Strahlen von Thor-Emanation; es ergaben sich aber Schwierigkeiten bei niederen Drucken, weil die Emanation in ein isolierendes Gefäß eingeschlossen sein muß, an dem Polarisationseffekte auftreten. Schließlich bedeutet die räumlich inhomogene Ionisation ein viel schärferes Kriterium für das Ergebnis, daß die Wiedervereinigung proportional dem Druck ist.

Es wäre jetzt angebracht, dieses Ergebnis auf die eingangs erwähnten Probleme der Heavisideschicht anzuwenden. Dies kann noch nicht geschehen, weil dabei eine Schwierigkeit auftritt, die bisher nicht erwähnt wurde: Für die Streuung von elektromagnetischen Wellen in der Heavisideschicht sind bei gleicher Dichte maßgebend die freien Elektronen und nicht die Ionen; ihre Zahl kann sich aber vermindern durch Anlagerung an neutrale Atome oder Moleküle und damit eine Vergrößerung der Wiedervereinigung vortäuschen. Solange diese Verhältnisse nicht genau untersucht sind, wie wir es beabsichtigen, ist es nicht möglich, die reichen Beobachtungen über die Heavisideschicht quantitativ zu verwerten.

---

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **47**, 337, 1924.
[2]) P. Langevin, a. a. O.
[3]) H. Thirkill, a. a. O.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Regener für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse zu danken, das er ihr stets entgegenbrachte. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln, ebenso Herrn Dr. Robert Bosch in Stuttgart, von dem die benutzten Radiumpräparate gestiftet sind.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes ohne Quantenhypothese auf der Grundlage der klassischen Statistik.

Von **G. Schweikert** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 29. April 1932.)

Es wird gezeigt, daß die früheren Ableitungen des Rayleighschen Strahlungsgesetzes auf der Grundlage der klassischen Statistik auf einer unzulässigen Annahme beruhen, die schon nach der klassischen Mechanik bei konsequenter Durchführung des Strahlungsmodells unmöglich ist. Nach Abänderung dieser Annahme führt auch die klassische Statistik zu einem Strahlungsgesetz, das mit der Planckschen Strahlungsformel praktisch völlig identisch ist. Zugleich ergibt sich dabei auch das Einsteinsche Gesetz des lichtelektrischen Effektes als eine selbstverständliche modellmäßige Folgerung auf dem Boden der klassischen Mechanik.

Um das Gesetz der Wechselwirkung zwischen einem homogenen Strahlungsfeld, wie es der schwarzen Strahlung entspricht, und der Materie theoretisch abzuleiten, bedient sich Planck bekanntlich des Modells eines einfachen linearen Oszillators, der im speziellen ein System aus Atom und Elektron ist, die durch eine quasielastische Kraft miteinander gekoppelt sind. Ein solches System besitzt dann in bekannter Weise eine bestimmte Eigenschwingung von der Frequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$. Das homogene Strahlungsfeld, in dem sich dieser lineare Oszillator befindet, wird definiert durch seine räumliche Energiedichte u, die nach dem Kirchhoffschen Gesetz der schwarzen Strahlung allein eine Funktion der absoluten Temperatur T und der Schwingungszahl ν ist. Denkt man sich die Strahlung spektral zerlegt, so kommt auf den Bereich der Frequenzen zwischen ν und $d\nu + \nu$ der Betrag $u_\nu d\nu$ dieser Strahlungsdichte. Wie Planck gezeigt hat, kann man auf der Grundlage der klassischen Mechanik die mittlere Energie U_ν, die der oben gekennzeichnete lineare Oszillator in diesem Strahlungsfeld aufnimmt, durch die Form darstellen:

$$U_\nu = \frac{c^3 \cdot u_\nu}{8\pi\nu^2}, \tag{1}$$

worin c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Umgekehrt ergibt sich hieraus die Gleichung für die räumliche Strahlungsdichte u_ν aus einem infinitesimalen Bereich der Frequenzen ν zu:

$$u_\nu = 8\pi\frac{\nu^2}{c^3} \cdot U_\nu. \tag{2}$$

In dieser Gleichung bedeutet also U_ν die mittlere Energie unseres Oszillators von der gegebenen Eigenschwingungszahl ν. Diese mittlere Energie suchen wir nun andererseits wie üblich nach den klassischen statistischen Methoden zu ermitteln, indem wir berücksichtigen, daß unser Oszillator ein Teil eines thermodynamischen Gleichgewichtssystems aus einer unendlich großen Zahl linearer Oszillatoren ist. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die verschiedenen Energiebeträge U_ν über diese Oszillatoren nach den gleichen Gesetzen der klassischen Statistik verteilt sind, nach denen z. B. die Geschwindigkeitskomponenten über die verschiedenen Moleküle eines Gases verteilt sind. Die Anzahl dN_ν der Oszillatoren von der Frequenz ν, für die der Betrag der Energie zwischen den Werten ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt, ist somit durch das Maxwellsche Verteilungsgesetz gegeben: $dN_\nu = C \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$, worin $\beta = 1/kT$, k die Konstante des Boltzmannschen Entropieprinzips, und C eine Konstante ist, deren Wert hier ohne Interesse ist, da sie sich in der folgenden Rechnung forthebt. Jeder dieser Oszillatoren von der Eigenfrequenz ν hat also einen Energiebetrag von der Größe ε. Die Gesamtenergie aller vorhandenen $N_\nu = \Sigma N_n$ Oszillatoren erhalten wir somit durch Integration über alle vorhandenen Energiebeträge: $C \int \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$. Der mittlere Energiebetrag U_ν wird schließlich erhalten durch Division des vorstehenden Wertes durch die Gesamtheit $N_\nu = C \int e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon$ aller Oszillatoren der Eigenfrequenz ν:

$$U_\nu = \frac{\int \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}. \tag{3}$$

Hierin sind absichtlich zunächst die Grenzen der Integrale fortgelassen worden. Die Integration muß, wie gesagt, erstreckt werden über alle „möglichen" Energiebeträge, die die Oszillatoren von der Frequenz ν annehmen können. Bei den früheren Ableitungen der Gleichung wurde nun die Annahme gemacht, daß *alle* Oszillatoren Energiebeträge von beliebig kleinen *bis zu unendlich großen Werten* annehmen können und somit die Integration von 0 bis ∞ erstreckt. Dann ergibt sich bekanntlich für U_ν der einfache Wert $k \cdot T$, der mit obiger Formel zu dem bekannten, empirisch unmöglichen Rayleighschen Strahlungsgesetz führt. Die dabei gemachte Annahme, daß der lineare Oszillator von der gegebenen Eigenfrequenz ν in der Form eines im Atom quasielastisch gebundenen Elektrons auch beliebig große Energiebeträge annehmen kann, wie dieses z. B. für die Translationsgeschwindigkeiten der Gasmoleküle ohne weiteres zulässig ist, ist für unser mechanisches Schwingungsmodell offenkundig unzulässig; denn ein Schwingungsmodell mit einem elastisch gekoppelten, schwingungs-

fähigen Gebilde — hier also dem Elektron — bestimmter Eigenfrequenz kann immer nur Energiebeträge dieser Frequenz — und nur solche kommen ja für die Rechnung hier in Betracht — bis zu gewissen endlichen, durch die mechanische Beschaffenheit des Systems, insbesondere die Größe der elastischen Kraft bedingten Grenzen annehmen. Wird dieser endliche Energiebetrag überschritten, so wird das Schwingungssystem zerstört. Dieses würde in unserem Falle besagen, daß das Elektron aus dem Atomverband getrennt wird.

Es ist also schon rein modellmäßig unzulässig, die Integration in Gleichung (3) von 0 bis ∞ zu erstrecken. Nehmen wir nun zunächst an, wie es naheliegend erscheint, das Atom strahle Energie der Frequenz ν nur so lange aus, wie es noch nicht zerstört ist, d. h. seine Energie $\varepsilon < \varepsilon_0$ ist, so müssen wir die obige Integration von 0 bis zu einem gewissen endlichen Grenzwert ε_0 erstrecken, dessen Größe durch die besonderen mechanischen Eigenschaften des Oszillators bedingt ist. So ergibt sich für die gesuchte mittlere Energie der Wert:

$$U_\nu = \frac{\int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_0} e^{-\beta\varepsilon}\, d\varepsilon} = \frac{\frac{1}{\beta} e^{-\beta\varepsilon_0}\left(\varepsilon_0 + \frac{1}{\beta}\right) - \frac{1}{\beta^2}}{\frac{1}{\beta} e^{-\beta\varepsilon_0} - \frac{1}{\beta}}$$

$$= \frac{\varepsilon_0 e^{-\beta\varepsilon_0}}{e^{-\beta\varepsilon_0} - 1} + \frac{1}{\beta} = kT - \frac{\varepsilon_0}{e^{+\beta\varepsilon_0} - 1}. \qquad (4)$$

Damit wird die Strahlungsgleichung für die räumliche Energiedichte u des Strahlungsfeldes in der Form erhalten:

$$u_\nu = 8\pi\left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \cdot \left[k\frac{T}{\nu} - \frac{\frac{1}{\nu}\cdot\varepsilon_0}{e^{+\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \right]. \qquad (5)$$

Die Analogie dieser Gleichung mit dem bekannten Strahlungsgesetz von Planck ist sofort erkennbar. Was den Grenzbetrag ε_0 der Oszillatorenergie anbetrifft, so kann man auf Grund der obigen Betrachtungen sofort sagen, daß sie identisch ist mit der Energie, die den Oszillator zerstört, also das Elektron aus dem Atomverband befreit. Damit ist auch ohne weiteres das Einsteinsche Gesetz des lichtelektrischen Effekts erklärt, das ja bekanntlich aussagt, daß $\varepsilon_0 = A$ gleich der Ablösungsarbeit des Elektrons beim lichtelektrischen Effekt ist.

Man kann nun zunächst für die Grenzenergie ε_0 folgern, wie dieses auch Planck in seiner Theorie getan hat, daß ε_0 proportional der Frequenz ν

sein muß, damit die Strahlungsformel dem experimentell sichergestellten Wienschen Verschiebungsgesetz genügt, wonach ja $u_\nu = \nu^3 f(\nu/T)$ sein muß, d. h. der Klammerausdruck in der obigen Formel für u_ν darf nur eine Funktion des Verhältnisses ν/T von Schwingungszahl und absoluter Temperatur sein. Soll dieses erreicht werden, so muß offenbar die Grenzenergie ε_0 proportional der Frequenz sein. Wir setzen daher mit einem zunächst unbestimmten Proportionalitätsfaktor:

$$\varepsilon_0 = h_0 \cdot \nu, \tag{6}$$

wobei aber jetzt der Zahlenwert von h_0 nicht genau der gleiche wie der Wert des Planckschen Wirkungsquantums h sein wird. Man kann nun aber auch rein modellmäßig einsehen, daß der Grenzwert ε_0 der Energie des Oszillators von der Eigenschwingungszahl ν proportional dieser Frequenz sein wird und daher h_0 auf andere mechanische Größen des Strahlungsmodells zurückführen. Zu diesem Zwecke stellen wir kurz und ganz allgemein folgende Betrachtung an: Die Energie einer harmonischen Schwingung von der Amplitude A und der Frequenz ν ist allgemein dem Quadrat des Produktes aus beiden Größen proportional $\varepsilon = C \cdot A^2 \nu^2$. Der Oszillator wird offenbar dann zerstört, wenn die infolge der aufgenommenen Energie auftretende Geschwindigkeit v bei einer gewissen Verschiebung x einen Grenzwert überschreitet. Je größer die Verschiebung, um so kleiner muß offenbar die Geschwindigkeit bleiben, wenn keine Zerstörung des Oszillators eintreten soll. Wir bilden daher das Produkt aus Verschiebung und Geschwindigkeit $x \cdot v$, das für die harmonische Schwingung der Frequenz ν den Wert:

$$x \cdot v = {}^1/_2 A^2 \omega \sin 2\omega t$$

besitzt. Der maximale Wert dieses Produkts ist also $l_m = \pi A^2 \cdot \nu$. Wenn der Wert von l_m einen gewissen Grenzbetrag überschreitet, wird der Oszillator zerstört. Für den Grenzwert der Energie ε_0 ergibt sich somit:

$$\varepsilon_0 = 1/\pi C \cdot l_m \cdot \nu = h_0 \cdot \nu,$$

wobei dann $h_0 = 1/\pi \cdot C \cdot l_m$ ist. Die Größe C kann auf Grund der klassischen Theorie des Oszillators bestimmt werden. Nach Planck ist die mittlere Gesamtenergie U im Resonanzfall:

$$U = {}^1/_2 m A^2 \omega^2 = 2\pi^2 m A^2 \nu^2,$$

m = Masse des Elektrons. Daher wird $C = 2\pi^2 \cdot m$ und

$$h_0 = 2\pi m \cdot l_m. \tag{7}$$

Führt man den Wert $\varepsilon_0 = h \cdot \nu$ in die obige Gleichung (5) ein, so wird

$$u_\nu = 8\pi\left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \cdot \left[k\frac{T}{\nu} - \frac{h_0}{e^{\frac{h_0\nu}{kT}} - 1}\right] = 8\pi h_0\left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \cdot \left[\frac{kT}{h_0\nu} - \frac{1}{e^{\frac{h_0\nu}{kT}} - 1}\right]. \quad (8)$$

Dieser Gleichung liegt die Annahme zugrunde, daß das Atom nur dann Energie der Frequenz ν ausstrahlt, wenn sein Energiebetrag ε kleiner als ein Grenzbetrag ε_0 der Energie ist. Die Gleichung genügt zwar dem Wienschen Verschiebungsgesetz und gibt auch für kleine Werte von $h \cdot \nu \lessdot kT$ einen Anstieg der Funktion mit der 3. Potenz von $h\nu/kT$. Jedoch kann sie das richtige Strahlungsgesetz nicht darstellen, da einmal die Gesamtenergie $\int_0^\infty u_\nu \, d\nu$ einen unendlich großen Wert annimmt und da sie ferner vor allem kein Maximum der bei einer gegebenen Temperatur ausgestrahlten Energie in Abhängigkeit von der Wellenlänge gibt. Vielmehr wächst dieser Betrag, wenn auch sehr langsam, mit der Frequenz beständig an.

Man sieht nun aber sofort, daß die obige Gleichung (8) die genaue Differenz der Rayleighschen und der Planckschen Gleichung darstellt. Man kann daher aus vorstehenden Überlegungen leicht die genaue Plancksche Gleichung gewinnen, wenn man die Annahme über die Gruppe der Oszillatoren, die Energie ausstrahlt, abändert. Um die genaue Plancksche Formel zu erhalten, müßte man den Mittelwert U_ν der Energie von der Frequenz ν als Differenz der Mittelwerte von allen überhaupt denkbaren Energiewerten von 0 bis ∞ und derjenigen Energiewerte darstellen, die unterhalb eines gewissen Energiebetrages ε_0 liegen. Das würde dann besagen, daß ein Atom erst dann Energie einer gegebenen Frequenz ausstrahlt, wenn die im Strahlungsfeld aufgenommene Energie einen gewissen Grenzwert überschreitet. Entsprechend der obigen Annahme über die Bedeutung und den Wert von ε_0 muß man also sagen, daß das Atom erst dann Energie ausstrahlt, wenn das Elektron aus dem Atomverband befreit ist. Um die genaue Plancksche Gleichung zu erhalten, muß die mittlere Energie der Frequenz ν dargestellt werden durch:

$$U_\nu = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} - \frac{\int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon \cdot e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^{\varepsilon_0} e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = -\frac{\varepsilon_0 \cdot e^{-\beta\varepsilon_0}}{e^{-\beta\varepsilon_0} - 1} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1}, \quad (9)$$

und mithin wird:

$$u_\nu = 8\pi h \cdot \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \cdot \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_0} - 1}, \quad (10)$$

wenn wiederum $\varepsilon_0 = h\nu$ ist.

Rein modellmäßig ist aber auf den Grundlagen der klassischen Statistik zunächst nicht einzusehen, warum die mittlere Energie U_ν von der Frequenz ν sich als Differenz zweier *Mittelwerte* darstellen sollte. Statt dessen würde vielmehr die klassische Statistik streng unter der Annahme, daß nur solche Oszillatoren Energie der Frequenz ν strahlen, deren Energiebetrag einen gewissen Grenzwert ε_0 überschreitet, für den Mittelwert U_ν einen Ausdruck ergeben, der aus der Differenz der *Energiebeträge*, dividiert durch die Gesamtzahl der Oszillatoren gebildet wird:

$$U_\nu = \frac{\int_0^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon - \int_0^{\varepsilon_0} \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = \frac{\int_{\varepsilon_0}^\infty \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\infty e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon} = \frac{\left[-\frac{1}{\beta}\left(\varepsilon + \frac{1}{\beta}\right) e^{-\beta\varepsilon}\right]_{\varepsilon_0}^\infty}{+\frac{1}{\beta}}$$

$$= \left(\varepsilon_0 + \frac{1}{\beta}\right) \cdot e^{-\beta\varepsilon_0} = (h\nu + kT) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{11}$$

Somit wird jetzt die Strahlungsgleichung:

$$u_\nu = 8\pi h \cdot \left(\frac{\nu}{c}\right)^3 \cdot \left(1 + \frac{kT}{h\nu}\right) \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \tag{12}$$

Diese Gleichung gibt nun in ihrem ganzen Verlauf Werte, die mit denen der genauen Planckschen Gleichung sehr weitgehend identisch sind. Für kleine $h\nu$ ($\ll kT$)-Werte ergibt sich als Grenzfall sehr genau das Rayleighsche Gesetz, für große $h\nu$ ($\gg kT$)-Werte hingegen das Wiensche Gesetz. Wir bilden zunächst aus ihr in bekannter Weise den Ausdruck für die in der Zeiteinheit ausgestrahlte Energie $E(\lambda, T)$ der Wellenlänge λ, indem wir den Ausdruck (12) mit dem Faktor $\frac{1}{4} \cdot \nu^2$ multiplizieren:

$$E(\lambda, T) = 2\pi hc^2 \cdot \lambda^{-5} \cdot \left(1 + \frac{k}{hc} \cdot \lambda T\right) \cdot e^{-\frac{h \cdot c}{k} \cdot \frac{1}{\lambda T}}. \tag{13}$$

Zur Abkürzung setzen wir:

$$\frac{ch}{k} = a; \quad \frac{a}{\lambda T} = z; \quad 2\pi \frac{k^5}{h^4 c^3} = C_0; \quad 2\pi hc^2 = C = C_0 \cdot a^5,$$

und können dann schreiben:

$$E(\lambda, T) = C_0 \cdot T^5 \cdot z^5 \cdot \left(1 + \frac{1}{z}\right) \cdot e^{-z}. \tag{14}$$

Es ist zunächst wiederum ohne weiteres evident, daß diese Gleichung den beiden Wienschen Gesetzen über das Energiemaximum und die zugehörige Wellenlänge genügt. Weiterhin sieht man aber auch sofort, daß die Grenz-

werte für sehr kleine und sehr große z mit denen der Planckschen Gleichung genau identisch sind. Für $h\nu \ll kT$ und $z \ll 1$ wird:

$$E(\lambda, T) = C_0 T^5 z^4 \cdot e^{-z} = C_0 a^4 \lambda^{-5} \cdot T \cdot e^{-\frac{a}{\lambda T}}. \tag{15}$$

Dieses ist genau die Rayleighsche Gleichung. Für $h\nu \gg kT$; $z \gg 1$ hingegen wird:

$$E(\lambda, T) = C_0 T^5 z^5 \cdot e^{-z} = C_0 a^5 \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{a}{\lambda T}}. \tag{16}$$

Diese Gleichung stimmt vollkommen genau mit der Wienschen Gleichung überein. Die Annäherung an das Rayleighsche Gesetz ist für die neue Strahlungsgleichung (12) noch genauer wie bei der Planckschen Formel.

Um nun die Lage des Energiemaximums in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestimmen, differenzieren wir die Funktion (14) $E(\lambda, T)$ nach z:

$$\frac{dE(z)}{dz} = C_0 T^5 [(5z^4 + 4z^3) \cdot e^{-z} - (z^5 + z^4) \cdot e^{-z}] = 0. \tag{17}$$

Daraus folgt zur Bestimmung des Wertes (z_m), für den die Energie E das Maximum hat, die Gleichung:

$$5 z_m + 4 - z_m^2 - z_m = 0; \quad z_m^2 - 4 z_m - 4 = 0;$$
$$z_m = 2 \pm \sqrt{4 + 4} = 2(1 \pm \sqrt{2}) = \underline{4{,}8284}, \tag{18}$$

während die Plancksche Gleichung bekanntlich ein Maximum an der Stelle $z_m = 4{,}9651$ ergibt. Auch hier besteht also weitgehende Übereinstimmung. Das Maximum E_m der Strahlungsenergie aber wird nach Gleichung (14):

$$E_m = \underline{25{,}3404 \cdot C_0 \cdot T^5}.$$

Endlich ergibt sich noch der Wert für die integrale Strahlung S durch Integration über die Funktion $E(\lambda, T)$ nach λ von 0 bis ∞:

$$S = \int_0^\infty E \, d\lambda = C_0 T^5 \left[\int_0^\infty z^5 e^{-z} \, d\lambda + \int_0^\infty z^4 e^{-z} \, d\lambda \right]. \tag{19}$$

Da $z = a/\lambda T$ ist, so wird

$$dz = -\frac{a}{T} \cdot \frac{1}{\lambda^2} d\lambda; \quad d\lambda = -\frac{a}{T} \cdot \frac{1}{z^2} dz,$$

und mithin:

$$S = C_0 a T^4 \cdot \left[\int_0^\infty z^3 e^{-z} \, dz + \int_0^\infty z^2 e^{-z} \, dz \right]$$
$$= C_0 a T^4 [-e^{-z}(z^3 + 3z^2 + 6z + 6) - e^{-z}(z^2 + 2z + 2)]_0^\infty$$
$$= \underline{8 C_0 a \cdot T^4} = \sigma \cdot T^4. \tag{20}$$

Zur Berechnung der Konstanten benutzen wir folgende experimentellen Daten aus der Strahlungsmessung des absolut schwarzen Körpers:

$$\lambda_m \cdot T = \frac{a}{z_m} = 0{,}2880; \quad a = z_m \cdot \lambda_m \cdot T = 4{,}828 \cdot 0{,}2880 = \underline{1{,}390}\ \text{cm} \cdot \text{Grad}$$

$$\sigma = 8\,C_0\,a = 5{,}4 \cdot 10^{-5}\ \text{Erg/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}^4; \quad C_0 = \frac{5{,}4 \cdot 10^{-5}}{8 \cdot 1{,}39} = 4{,}854 \cdot 10^{-6}$$

$$C_0 = \underline{4{,}854 \cdot 10^{-6}}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-5}.$$

$$C = C_0 \cdot a^5 = 4{,}854 \cdot 1{,}39^5 \cdot 10^{-6} = 2{,}524 \cdot 10^{-5}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}.$$

$$T^{-5} \cdot E_m = 25{,}34 \cdot C_0 = 25{,}34 \cdot 4{,}85 \cdot 10^{-6} = 1{,}230 \cdot 10^{-4}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-5} = \underline{2{,}94 \cdot 10^{-12}}\ \text{gcal} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-5},$$

während der gemessene Wert $2{,}92 \cdot 10^{-12}$ in den gleichen Einheiten ist. Aus diesen Werten berechnen sich weiterhin folgende Zahlenwerte für die fundamentalen Größen h und k:

$$h = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{C}{c^2} = 4{,}464 \cdot 10^{-27}\ \text{Erg} \cdot \text{sec},$$

$$k = c\,\frac{h}{a} = 3 \cdot 10^{10} \cdot \frac{4{,}46}{1{,}39} \cdot 10^{-27} = 0{,}963 \cdot 10^{-16}\ \text{Erg} \cdot \text{Grad}^{-1}.$$

Diese beiden Werte weichen von den entsprechenden Konstanten der Planckschen Gleichung erheblich ab. Dieses hat darin seinen Grund, daß die Konstante für die integrale Strahlung nach der neuen Formel (20) größer ist als bei der Planckschen Formel (8 gegen 6,49).

Nimmt man aber für k den aus den Gaskonstanten folgenden Wert: $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \text{Erg} \cdot \text{Grad}^{-1}$ an, so folgt für h aus dem Wert $\lambda_m \cdot T = 0{,}2880$ die Zahl:

$$h = ak/c = \tfrac{1}{3} \cdot 1{,}39 \cdot 1{,}37 \cdot 10^{-26} = \underline{6{,}34 \cdot 10^{-27}}\ \text{Erg} \cdot \text{sec}.$$

Wählt man jedoch für $\lambda_m \cdot T$ den alten Wert von Lummer und Pringsheim im Betrage von 0,294, so wird $a = 1{,}42$ und somit $h = 6{,}49 \cdot 10^{-27}\ \text{Erg} \cdot \text{sec}$. Aus dem ersteren dieser Werte für h erhält man dann weiterhin folgende Zahlenwerte für die Konstanten der neuen Strahlungsgleichung:

$$C = 2\pi \cdot c^2 \cdot h = \underline{3{,}58 \cdot 10^{-5}}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1};$$

$$C_0 = C : a^5 = \underline{6{,}885 \cdot 10^{-6}}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1};$$

$$E_m \cdot T^{-5} = 25{,}34 \cdot C_0 = 1{,}74_3 \cdot 10^{-4}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-5}.$$

$$\sigma = 8\,aC_0 = \underline{7{,}69 \cdot 10^{-5}}\ \text{Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4};$$

$$a = \underline{1{,}390}\ \text{cm} \cdot \text{Grad}; \quad h = \underline{6{,}34 \cdot 10^{-27}}\ \text{Erg} \cdot \text{sec}.$$

Jetzt erstreckt sich die größere Abweichung auf die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes für die integrale Strahlung und das Energiemaximum des schwarzen Körpers. Erstere beträgt nach den direkten Messungen von Kurlbaum nur $5{,}4 \cdot 10^{-5}$. Nach der Theorie aber soll:

$$\sigma = 16 \cdot \frac{\pi k^4}{c^2 \cdot h^3} = 7{,}69 \cdot 10^{-5}\,\text{Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}$$

sein.

Zum Schluß soll noch die Gleichung der logarithmischen Isochromaten aus der neuen Strahlungsgleichung abgeleitet werden:

$$\ln E = \ln C \cdot \lambda^{-5} + \ln\left(1 + \frac{\lambda}{a} T\right) - \frac{a}{\lambda \cdot T}. \tag{21}$$

Mit $\ln C\lambda^{-5} = c_1$; $a/\lambda = c_2$ nimmt diese Gleichung die Form an:

$$\ln E = c_1 + \ln\left(1 + \frac{1}{c^2} T\right) - c_2 \cdot \frac{1}{T}. \tag{22}$$

Auch diese Beziehung gibt die erforderliche Abweichung der logarithmischen Isochromaten von der geraden Linie, die mit wachsender Temperatur T insbesondere bei großen Wellenlängen zunimmt.

Ein genauerer Vergleich mit den experimentellen Messungen, den ich mir für eine spätere Veröffentlichung vorbehalte, muß zeigen, ob die neue Strahlungsgleichung oder die Plancksche Formel größere Genauigkeit besitzt.

Piezoelektrische Versuche nach der Methode von Giebe und Scheibe.

Von **A. Hettich** und **H. Steinmetz** in München.

(Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Es wurde eine größere Anzahl qualitativer Prüfungen auf Piezoelektrizität nach dem Verfahren von Giebe und Scheibe ausgeführt. Das nunmehr vorliegende Material läßt, der chemischen Konstitution nach gesichtet, einige allgemeinere und speziellere Regelmäßigkeiten in bezug auf die Verteilung des piezoelektrischen bzw. nichtpiezoelektrischen Charakters erkennen.

Mit Hilfe des vor sieben Jahren von Giebe und Scheibe[1]) angegebenen Hochfrequenzversuches sind bisher etwa 200 verschiedene Substanzen, darunter 85 mit positivem Resultat, auf piezoelektrische Eigenschaften geprüft worden[2]). Das Prinzip dieser eleganten Methode ist bereits mehrfach in der Literatur erläutert, und es mag deshalb genügen, auf die zitierten Arbeiten, besonders diejenige von Giebe und Scheibe selbst zu verweisen. Die erzielbaren Aussagen kommen einer gruppenmäßigen Einschränkung der Symmetriemöglichkeiten gleich und wären, wenn auch viel umständlicher und nicht auf so direktem Wege, durch eine Festlegung der Kristallklasse oder eventuell der Struktur zu erlangen[3]). Eine möglichst ausgiebige Erweiterung der bisherigen Statistik, an sich von prinzipieller Bedeutung, schien wegen der leichten Beschaffung von Versuchsmaterial besonders verlockend. Wir unternahmen die vorliegende Arbeit in der Erwartung, mit dem von dem einen von uns beschriebenen empfindlichen Apparat[4]) ein genügend umfangreiches statistisches Material zu erlangen, das die Erkennung gewisser Regelmäßigkeiten im Auftreten von Piézoelektrizität, besonders innerhalb der Reihen konstitutionsverwandter organischer Körper, gestattete.

---

[1]) E. Giebe u. A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925.

[2]) S. B. Elings u. P. Terpstra, ZS. f. Krist. **67**, 279, 1928; A. Hettich u. A. Schleede, ZS. f. Phys. **50**, 249, 1928; W. Schneider, ebenda **51**, 263, 1928; A. Hettich, ebenda **65**, 506, 1930; Verstreute Angaben: ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 140ff., 1931; ZS. f. Krist. **81**, 420ff., 1932.

[3]) Der Wert der direkten Prüfung auf Piezoelektrizität liegt in der völligen Unabhängigkeit von allen diesen Feststellungen. Die Symmetrieklasse eines Körpers ist ja nicht einmal mit der *Ätzmethodik* einwandfrei festzustellen. Die *Strukturanalyse* bedeutet aber, außer in den wenigen Fällen, wo rein röntgenographische Daten genügen, für die Kristallklasse nichts Neues, sondern hat sie vielmehr zur Voraussetzung. Besonders im letzteren Falle scheint eine Revision, d. h. eine wesentlich andere Deutung des Röntgenogramms unvermeidlich, wenn durch einen physikalischen Nachweis die Annahmen bezüglich des Polaritätscharakters der betreffenden Substanz geändert werden müssen.

[4]) A. Hettich, ZS. f. Phys. **65**, 507, 1930.

I. Anhaltspunkte für die Empfindlichkeit der Versuche. Zufolge der akustischen Wahrnehmbarmachung hochfrequenter Schwebungen und deren Beeinflussung durch die Geschwindigkeit, mit der vom Beobachter die Abstimmung des Erregerkreises verändert wird, und aus ähnlichen Gründen trägt der Versuch von Giebe und Scheibe ausgesprochen qualitativen Charakter. Die Kennzeichnung der Empfindlichkeit einer gegebenen Apparatur erfolgt daher vorläufig am zweckmäßigsten durch die Nennung einiger Standardsubstanzen, deren Wirkung sich mehr oder minder der Grenze der Nachweisbarkeit nähert.

Über die von uns verwendete Apparatur ist folgendes zu sagen: Beim direkten Abhören im Kopfhörer erzielten wir einen eben noch feststellbaren Effekt an etwa 1 mm großen Kriställchen von Menthol, während der Effekt von technischer Anthranilsäure, von technischem m-Nitranilin und eines körnigen Präparates von Orcin merklich innerhalb der Grenze der Wahrnehmbarkeit lag. Recht kräftig waren dagegen die mit einer früheren Versuchsanordnung noch eben erfaßbaren Effekte bei Rohrzucker (Körner) und Strychnin (kleine Nadeln). Der früher etwa mittelstark zu nennende Effekt von gewöhnlichem käuflichen Natriumchlorat konnte mit der jetzigen Apparatur ohne zusätzliche Verstärkung in einem großen Zimmer demonstriert werden.

Die Konstanthaltung dieser Empfindlichkeit stößt bei unserer Apparatur bei Spannungsquellen normaler Konstanz (Trockenbatterien, Akkumulator) auf keine Schwierigkeiten.

Da die Empfindlichkeit des einzelnen Versuchs ferner von der Kristallisationsgüte des Materials abhängt, so haben wir nur solche Ergebnisse als negativ gelten lassen, wo nach unseren Erfahrungen die Art der Kristalle für den Effekt sicher sehr günstig war. Vor allem sämtliche Fälle von faserartigen Aggregaten, kleinen Körnern oder Nadeln u. dgl. wurden, bei negativem Befund, wieder ausgeschieden[1]).

II. Testversuche an einigen anorganischen Substanzen. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse an anorganischen Verbindungen einschließlich einiger Acetate, Formiate, alkylierter Ammoniumverbindungen usw. aufgeführt. Davon bedürfen folgende einer besonderen Besprechung:

Antimonsilberblende (*Pyrargyrit*), $Ag_3 Sb S_3$. Hier wurde im Gegensatz zu Giebe und Scheibe (l. c.) ein positiver Befund erzielt, sobald frisches rotes Material verwendet wurde. Da das Mineral am Licht sich allmählich mit

[1]) Trotz günstiger Beurteilung der Methode möchten wir daran festhalten, daß die Nichtfeststellbarkeit von Piezoelektrizität als echt *negatives Versuchsergebnis* zu werten ist, solange die Einsicht in die Fehlerquellen noch nicht erfahrungsgemäß besser gesichert ist.

Tabelle 1.

Substanz	Formel	Befund
Aluminiumnatriumkaliumoxalat	$Na_2K[Al(C_2O_4)_3]\cdot 4H_2O$	+
Amidosulfonsäure	NH_2SO_3H	—
Ammoniumchromat	$(NH_4)_2CrO_4$	—
Ammoniumdioxalat	$NH_4HC_2O_4\cdot 1H_2O$	—
Ammoniumfluorid	NH_4F	+
Ammoniumjodat	NH_4JO_3	+
Ammoniumkaliumoxalat	$NH_4KC_2O_4$	+
Ammoniummolybdat	$(NH_4)_6H_7(MoO_4)_6$	—
Ammoniumoxalathydrat	$(NH_4)_2C_2O_4\cdot 1H_2O$	+
Ammoniumperchlorat	NH_4ClO_4	—
Ammoniumplatinchlorid	$(NH_4)_2PtCl_6$	—
Substituierte Ammoniumsalze	$N(CH_3)_4Cl$	—
	$N(CH_3)_4Br$	—
	$N(CH_3)_4J$	—
	$N(CH_3)_4ClO_4$	—
	$N(C_2H_5)_4Br$	—
	$N(C_3H_7)_4J$	—
	$NCH_3(C_2H_5)_3J$	—
	$N(CH_3)_3C_2H_5J$	—
	$N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$	+
	$NH(CH_3)_3\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	—
	$N(CH_3)_4\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	—
	$N(C_2H_5)_4\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	—
	$NH_2(C_3H_7)_3\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	—
	$NH_2(C_2H_5)C(CH_3)_3\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	+
	$NH_2(C_2H_5)(l\text{-}C_5H_{11})\cdot {}^1/_2\,PtCl_6$	+
	$NH(CH_3)_3\cdot {}^1/_2\,SnCl_6$	—
	$NH_3(C_3H_7)\cdot {}^1/_2\,SnCl_6$	—
	$NH_3(C_4H_9)\cdot {}^1/_2\,SnCl_6$	—
	$NH(CH_3)_2(C_2H_5)\cdot {}^1/_2\,SnCl_6$	—
Antimonsilberblende	Ag_3SbS_3	+
Bariumacetat	$Ba(CH_3CO_2)_2\cdot 3H_2O$	—
Bariumbromid	$BaBr_2\cdot 2H_2O$	—
Bariumchlorat	$Ba(ClO_3)_2\cdot 2H_2O$	—
Bariumchlorid	$BaCl_2\cdot 2H_2O$	—
Bariumchlorocadmiat	$BaCdCl_4\cdot 4H_2O$	—
Bariumnitrit	$Ba(NO_2)_2\cdot 1H_2O$	+
Bariumplatincyanür	$BaPt(CN)_4\cdot 4H_2O$	—
Bariumthioacetat	$Ba(CO_2SO_3CH_2)\cdot 1H_2O$	—
Baryt	$BaSO_4$	—
Barytocalcit	$BaCO_3\cdot CaCO_3$	—
Benitoit (nur 3 Kristalle)	$BaTiSi_3O_9$	—
Bleiacetat-Trihydrat	$Pb(CH_3CO_2)_2\cdot 3H_2O$	—
Bleiacetat, verwittert	(?)	+
Bleibromid	$PbBr_2$	—
Bleirhodanid	$Pb(CNS)_2$	—
Cadmiumjodid	CdJ_2	—
Cadmiumkaliumnitrite	$KCd(NO_2)_3$	+
	$K_2Cd(NO_2)_4$	—
Calciumfluorid	CaF_2	—
Calciumformiat	$Ca(HCO_2)_2$	—
Calciumplatincyanür	$CaPt(CN)_4\cdot 5H_2O$	—
Chromikaliumoxalat	$K_3[Cr(C_2O_4)_3]_{d+l}\cdot 3H_2O$	—

Substanz	Formel	Befund
Cobalt^{III}-komplexsalze	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	—
	$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	—
	$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$	—
	$[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$	—
	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	—
	$[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$	—
	cis-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$	+
	cis-$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]NH_4$	+
	$[Co\,en_3]_{d+l}Br_3 \cdot 3\,H_2O$	—
	$[Co\,en_3]_{d+l}(CNS)_3$	—
	$[Co\,en_3]_{d+l}(JO_3)_3$	—
Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	—
Epistilbit	$CaAl_2H_4(SiO_3)_6 \cdot 3\,H_2O$	+
Ferrikaliumoxalat	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]_{d+l} \cdot 3\,H_2O$	—
Ferrocyanbarium	$Ba_2[Fe(CN)_6] \cdot 6\,H_2O$	—
Ferrocyannatrium	$Na_4[Fe(CN)_6] \cdot 12\,H_2O$	—
Gips	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	—
Iridiumtetrachlorid	$IrCl_4$	—
Jodcyan, rote Modif.	JCN	+
Kaliumcyanat	$KCNO$	—
Kieselfluorammonium	$(NH_4)_2SiF_6$	—
Kupferacetat	$Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot 1\,H_2O$	—
Kupferammonchlorid	$NH_4Cl \cdot CuCl_2$	—
Metacinnabarit	HgS	leitet
Mohrsches Salz	$(NH_4)_2SO_4FeSO_4 \cdot 6\,H_2O$	—
Natriumacetat	$Na(CH_3CO) \cdot 3\,H_2O$	—
Natriumformiat	$NaHCO_2$	—
Natriumjodat	$NaJO_3$	—
Natriumperjodat	$NaJO_4$	—
Neodymbromat	$Nd(BrO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$	—
Nickelnitrat	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$	—
Nitroprussidnatrium	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$	—
Phenakit	Be_2SiO_4	—
Phosphorsalz	$NaNH_4HPO_4 \cdot 4\,H_2O$	—
Quecksilbercyankalium	$K_2Hg(CN)_4$	—
Quecksilberjodid	HgJ_2	—
Quecksilberkaliumnitrit	$K_3Hg(NO_2)_5 \cdot 1\,H_2O$	—
Rubidiumnitrat	$RbNO_3$	+
Senarmontit	Sb_2O_3	—
Silberchlorid	$AgCl$	—
Silberjodat	$AgJO_3$	+
Silberjodid	AgJ	+
Silberkaliumcyanid	$KAg(CN)_2$	—
Skapolith	Silikate	—
Skolezit	$CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3\,H_2O$	+
Thallikaliumchlorid	$K_3[TlCl_6]$	—
Thallosulfat	Tl_2SO_4	—
Trimethylsulfinjodid	$S(CH_3)_3J$	—
Uranylnatriumacetat (nur 4 Kristalle)	$NaUO_2(CH_3CO_2)_3$	unmerklich
Zinkcyankalium	$K_2Zn(CN)_4$	+
Zinkformiat	$Zn(HCO_2)_2 \cdot 2\,H_2O$	—
Zinnäthylbromid	$(C_2H_5)_2SnBr_2$	—

einer schwarzen elektrisch leitenden Schicht überzieht, ist an solchen alten Proben kein Effekt festzustellen.

Ammoniumfluorid, NH_4F[1]), besitzt nach Zachariasen[2]) Zinkblendestruktur. Mit der zugehörigen Kristallklasse T_d stimmt der übrigens außerordentlich starke Effekt überein.

Baryt, $BaSO_4$, zeigt gewisse morphologische Zeichen von vielleicht niedrigerer Symmetrie[3]). Das gefundene negative Resultat spricht für die gewöhnlich als richtig angesehene höhere Symmetrie V_h (rhombisch-dipyramidal).

Barytocalcit, $BaCO_3 \cdot CaCO_3$, erschien deshalb besonders interessant, weil die — monokline — Struktur nach Gossner und Mussgnug[4]) ebenso viele CO_3-Gruppen in der einen wie in der gegensätzlichen anderen Orientierung enthält und lediglich durch die Art der Einstreuung der Ba- und Ca-Teilchen in das Gitter eine in die Kristallklasse C_2 gehörige niedrigere Symmetrie erhält. Der negative Befund beweist nun entweder die Unrichtigkeit dieser Kristallklasse oder das Vorhandensein einer vollständigen inneren Aufhebung der piezoelektrischen Erregbarkeit von Barytocalcit.

Benitoit, $BaTiSi_3O_9$, über den bereits Angaben[5]) existieren, haben wir einer erneuten Prüfung unterzogen, die jedoch trotz der Empfindlichkeit der jetzigen Apparatur auch diesmal keinen Effekt ergab. Dieser Befund steht nicht im Einklang mit der morphologisch deutlich ausgeprägten Symmetrie D_{3h}.

Bleiacetat, $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 3\,H_2O$, und dessen Verwitterungsprodukt. Der frühere positive Befund bei Bleiacetat wurde von Wooster[6]) in einem Referat über neuere piezoelektrische Methoden als das einzige bisher gegen die Zuverlässigkeit der Giebe-Scheibeschen Methode sprechende Versuchsergebnis bezeichnet. Wie die in Tabelle 1 angeführten beiden Befunde zeigen, konnten wir nunmehr die schon von Hettich und Schleede geäußerte Vermutung bestätigen, daß ein *Verwitterungsprodukt* die Ursache des damals gefundenen Effektes war. Das isolierte Verwitterungsprodukt gab nämlich einen entsprechend seiner feinpulverigen Beschaffenheit auf

---

[1]) Herr Dr. Wulff stellte uns in freundlicher Weise ein Präparat zur Verfügung. Vgl. P. Wulff u. H. K. Cameron, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 364ff., 1930.

[2]) W. Zachariasen, ZS. f. phys. Chem. **127**, 218, 1927.

[3]) J. Beckenkamp, ZS. f. Krist. **28**, 69, 1896.

[4]) B. Gossner u. F. Mussgnug, Zentralbl. f. Min. Abt. A [8], S. 321, 1930.

[5]) Siehe die Arbeiten von S. B. Elings u. P. Terpstra, A. Hettich u. A. Schleede.

[6]) W. A. Wooster, ZS. f. Krist. **74**, Ref.-Bd., 105, 1930.

ein breites Frequenzband verteilten, rauschenden, mittelstarken Effekt, während das reine Trihydrat davon völlig frei war.

Metacinnabarit, HgS. Es handelt sich hier um eine elektrisch leitende Substanz, deren Zugehörigkeit zu einer Klasse ohne Symmetriezentrum (T_d) als ziemlich sichergestellt gelten darf. Der hier fehlende Effekt bedeutet unbedingt, daß trotz einer kürzlich aufgetauchten scheinbar widersprechenden Beobachtung von anderer Seite ein negatives Ergebnis an metallisch leitenden Substanzen auf keinen Fall als beweiskräftig angesehen werden kann.

Rubidiumnitrat, $RbNO_3$. Der hier gefundene — außerordentlich starke — Effekt schließt die bisher angenommene Kristallklasse V_h (rhombisch-dipyramidal), sowie die von Eakle angenommene Klasse D_{3d} (ditrigonal-skalenoedrisch) aus[1]). Als bisher einziges piezoelektrisches Nitrat dürfte die Substanz weiterhin von großem Interesse sein.

Senarmontit, Sb_2O_3. Nach der röntgenographischen Analyse von Bozorth[2]) liegt eine Diamantstruktur aus kontraparallel gestellten Molekülen Sb_4O_6 vor, deren jedes einzelne nach der Art des Hexamethylentetraminmoleküls, $N_4(CH_2)_6$, gebaut ist. Unser negativer Befund spricht für die holoedrische Gesamtsymmetrie O_h (kubisch-hexakisoktaedrisch).

Silberjodid, AgJ. Der hier gefundene, sehr starke Effekt widerspricht einer früheren über Silberjodid gemachten Angabe[3]). Es zeigte sich nun, daß die plastischen Kristalle gelegentlich bei der leicht eintretenden Verformung anscheinend so ungünstige Resonanzeigenschaften annehmen, daß der Giebe-Scheibesche Effekt ausbleibt. In dem früheren Versuch war mangels Materials nur ein einzelner, äußerlich sehr schön aussehender Kristall verwendet worden; dieses Verfahren war unzulässig.

Skolezit, $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3\,H_2O$. Die widersprechenden Angaben in der Literatur ließen uns diesen Fall wieder aufgreifen. Die uns vorliegenden Proben stammten vom Theigarhorn (Island) und vom Beru-Fjord (Island). Der Effekt war an klaren Kristallen *sehr* stark, dagegen an undurchsichtig-faserigen Aggregaten sehr schwach, was die bisherigen teilweise negativen Resultate erklären dürfte. Unser Resultat spricht für die von Groth angenommene domatische Symmetrie.

Zinkcyankalium, $Zn(CN)_4K_2$. Überraschenderweise zeigte diese sehr einfach zusammengesetzte Verbindung einen kräftigen piezoelektrischen Effekt. Wir vermuten, daß damit für die Gruppe der Komplexverbindungen

---

[1]) Vgl. P. v. Groth, Chem. Kristallographie II, S. 75.
[2]) R. M. Bozorth, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1621, 1923.
[3]) A. Hettich u. A. Schleede, l. c.

mit dem Viererkomplex MeX_4 ein Beispiel gefunden ist, bei welchem sich die Asymmetrie dieser vermutlich häufig tetraedrisch gebauten Gruppen nach außen hin kundtut.

III. Testversuch an gedrilltem Steinsalz. Das kubisch-holoedrische Steinsalz läßt sich in erhitztem Zustande längs der Richtung einer Würfelkante drillen, wodurch ein Gebilde mit der Höchstsymmetrie D_4 (tetragonal-trapezoedrisch) entsteht. Dieser Symmetrie nach ließen sich prinzipiell piezoelektrische Eigenschaften erwarten. Vergleicht man allerdings die „Drillung", die sich aus der Struktur eines wirklich der Symmetrie D_4 entsprechenden Kristalles — etwa mit tetragonaler Schraubenachse — herauslesen läßt, so sieht man einen ganz weiten Unterschied der Größenordnung: Bei gedrilltem Steinsalz ist der Winkelgang pro Elementarzelle verschwindend klein. Immerhin zeigt aber gedrilltes Steinsalz optische Anomalien; daher war es denkbar, mit einer empfindlichen Methode vielleicht auch Piezoelektrizität nachzuweisen.

Wir verwendeten natürliches Steinsalz, das wir nach langsamem Erhitzen auf einem Drahtnetz drillten und an der Luft abkühlen ließen. Zur Untersuchung kamen herausgespaltene Teilstücke verschieden starker Drillung. Es wurde keine Spur eines piezoelektrischen Effektes beobachtet.

IV. Testversuche an organischen Verbindungen. Die Tabelle 2 gibt Auskunft über die Ergebnisse an organischen Verbindungen. Das Wesentliche darüber findet sich in Abschnitt V. Bezüglich der Einteilung der Tabelle sei bemerkt, daß ohne Rücksicht auf die sonstige Anordnung alle Derivate des 1, 3, 5-Trinitrobenzols im Anschluß an dieses gebracht sind. Das 1, 3, 5-Trinitrobenzol selbst wurde schon von Schneider (l. c.) untersucht; wir haben diesen Fall wiederholt und in die Tabelle mit aufgenommen. Außerdem wiederholten wir die Versuche über Pikrinsäure (Greenwood und Tomboulian) und Benzophenon (Elings und Terpstra, Hettich und Schleede) und nahmen sie mit in die Tabelle auf. Unter den optisch-aktiven Körpern standen uns einige Alkaloide zur Verfügung, die zur Zeit Gegenstand der Untersuchung im mineralogischen Institut der Universität waren.

V. Statistisch begründbare Gesetzmäßigkeiten. Wie bereits in der Einleitung angedeutet, lassen sich in der Tat aus dem nunmehr vorliegenden Material bestimmte Regelmäßigkeiten ableiten, nach denen das Auftreten von Piezoelektrizität an die chemische „Konstituton" geknüpft erscheint. Zunächst darf eine einfache Tatsache nicht übersehen werden: Unter den piezoelektrischen Substanzen befinden sich *keine reinen Ionensalze*, wie Steinsalz, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Flußspat. Piezoelektrizität

Tabelle 2. (Die hochgestellten Indizes bezeichnen die Stellungen der Substituenten bei den Benzolderivaten.)

	Substanz	Formel	Befund
Kohlenwasserstoffe	Pentamethylbenzol . .	$C_6H(CH_3)_5$	—
	Hexamethylbenzol . . .	$C_6(CH_3)_6$	—
	Diphenyl	$C_6H_5 \cdot C_6H_5$	—
	pp-Ditolyl	$CH_3C_6H_4 \cdot C_6H_4CH_3$	—
	Dibenzyl	$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2C_6H_5$	—
	Naphthalin	$C_{10}H_8$	—
	Anthracen	$C_6H_4 : (CH)_2 : C_6H_4$	—
	Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	—
	Pyren	$C_{16}H_{10}$	—
Halogenkörper	p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2^{1,4}$	—
	p-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2^{1,4}$	—
	s-Tetrachlorbenzol . . .	$C_6H_2Cl_4^{2,3,5,6}$	—
	s-Tetrabrombenzol . . .	$C_6H_2Br_4^{2,3,5,6}$	—
	Hexachlorbenzol . . .	C_6Cl_6	—
	Hexabrombenzol . . .	C_6Br_6	—
	Naphthalintetrachlorid .	$C_6H_4 \cdot C_4H_4Cl_4$	—
	pp-Dichlordiphenyl . .	$ClC_6H_4 \cdot C_6H_4Cl$	—
	pp-Dibromdiphenyl . .	$BrC_6H_4 \cdot C_6H_4Br$	—
Nitrokörper	p-Nitrotoluol	$C_6H_4CH_3^1NO_2^4$	—
	o-Chlornitrobenzol . . .	$C_6H_4Cl^1NO_2^2$	—
	o-Bromnitrobenzol . . .	$C_6H_4Br^1NO_2^2$	—
	o-Jodnitrobenzol . . .	$C_6H_4J^1NO_2^2$	+
	m-Chlornitrobenzol . .	$C_6H_4Cl^1NO_2^3$	+
	m-Bromnitrobenzol . .	$C_6H_4Br^1NO_2^3$	+
	Isom. Mischung 1:2 Mol.	$[C_6H_4BrNO_2 - C_6H_4JNO_2]^{1,3}$	+
	p-Chlornitrobenzol . . .	$C_6H_4Cl^1NO_2^4$	—
	p-Bromnitrobenzol. . .	$C_6H_4Br^1NO_2^4$	—
	p-Jodnitrobenzol . . .	$C_6H_4J^1NO_2^4$	—
	o-Nitrobenzylchlorid . .	$C_6H_4CH_2Cl^1NO_2^2$	—
	m-Nitrobenzylchlorid .	$C_6H_4CH_2Cl^1NO_2^3$	—
	p-Nitrobenzylchlorid . .	$C_6H_4CH_2Cl^1NO_2^4$	+
	m-Nitroxylol	$C_6H_3(CH_3)_2^{1,3}NO_2^5$	+
	Dihalogennitrobenzole ·	$C_6H_3Cl_2^{1,3}NO_2^5$	—
		$C_6H_3Cl^1Br^3NO_2^5$	—
		$C_6H_3Br_2^{1,4}NO_2^2$	—
	Trijodnitrobenzol . . .	$C_6H_2J_3^{1,2,6}NO_2^4$	—
	o-Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2^{1,2}$	—
	m-Dinitrobenzol. . . .	$C_6H_4(NO_2)_2^{1,3}$	+
	p-Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2^{1,4}$	—
	Dinitrotoluole ·	$C_6H_4CH_3^1(NO_2)_2^{2,4}$	—
		$C_6H_4CH_3^1(NO_2)_2^{2,6}$	+
	Halogendinitrobenzole ·	$C_6H_4Cl^6(NO_2)_2^{1,3}$	—
		$C_6H_4Br^6(NO_2)_2^{1,3}$	—
	Dijoddinitrobenzol . . .	$C_6H_2J_2^{4,6}(NO_2)_2^{1,3}$	+
	1-Nitronaphthalin . . .	$C_{10}H_7NO_2$	—
	1, 8-Dinitronaphthalin .	$C_{10}H_6(NO_2)_2$	+
	1,3,5-Trinitronaphthalin	$C_{10}H_5(NO_2)_3$	—
In Abschn. V besprochene Reihe des 1, 3, 5-Trinitrobenzols	1,3,5-Trinitrobenzol . .	$C_6H_3(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Pikrylchlorid	$C_6H_2Cl^2(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Trinitroanilin	$C_6H_2NH_2^2(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Pikrinsäure	$C_6H_2OH^2(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Trinitroanisol	$C_6H_2OCH_3^2(NO_2)_3^{1,3,5}$	—

	Substanz	Formel	Befund
In Abschn. V besprochene Reihe des 1, 3, 5-Trinitrobenzols	Künstlicher Moschus	$C_6H(CH_3)_2^{2,4}(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Styphninsäure	$C_6H(OH)_2^{2,4}(NO_2)_3^{1,3,5}$	—
	Ammonpikrat	$NH_4OC_6H_2(NO_2)_3$	—
	Kaliumpikrat	$KOC_6H_2(NO_2)_3$	—
	Manganpikrat	$Mn[OC_6H_2(NO_2)_3]_2 \cdot 5\,H_2O$	—
	Thallopikrat, gelb	$TlOC_6H_2(NO_2)_3$	—
	Thallopikrat, rot		
	Bariumstyphnat	$BaO_2C_6H(NO_2)_3 \cdot 3\,H_2O$	—
Aniline	p-Toluidin	$C_6H_4NH_2^1CH_3^4$	—
	p-Chloranilin	$C_6H_4NH_2^1Cl^4$	—
	p-Bromanilin	$C_6H_4NH_2^1Br^4$	—
	Dihalogenaniline	$C_6H_3NH_2^6Cl_2^{1,3}$	+
		$C_6H_3NH_2^6Br_2^{1,3}$	+
		$C_6H_3NH_2^6J_2^{1,3}$	+
	Trihalogenaniline	$C_6H_2NH_2^2Cl_3^{1,3,5}$	+
		$C_6H_2NH_2^2Br_3^{1,3,5}$	+
	m-Nitroanilin	$C_6H_4NH_2^1NO_2^3$	+
	p-Nitroanilin	$C_6H_4NH_2^1NO_2^4$	—
	m-Nitrodimethylanilin	$C_6H_4N(CH_3)_2^1NO_2^3$	—
	m-Nitrosodimethylanilin	$C_6H_4N(CH_3)_2^1NO^3$	—
	Nitrotoluidine	$C_6H_3NH_2^1NO_2^2CH_3^4$	—
		$C_6H_3NH_2^1NO_2^3CH_3^6$	—
	m-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2^{1,3}$	+
	m-Toluylendiamin	$C_6H_3(NH_2)_2^{1,3}CH_3^6$	+
	p-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2^{1,4}$	—
	Acet-p-Phenylendiamin	$C_6H_4(NHCOCH_3)^1NH_2^4$	—
	Anilinnitrat	$C_6H_5NH_2 \cdot NO_3$	—
	p-Toluidinchlorhydrat	$C_6H_4(NH_2Cl)^1CH_3^4$	—
	Xylidinchlorhydrat	$C_6H_3(NH_2Cl)^1(CH_3)_2^{2,4}$	—
	Anilincadmiumbromid	$C_6H_5NH_2Br \cdot CdBr_2$	—
	Benzidin	$NH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$	—
Phenole	Phenol	C_6H_5OH	+
	o-Nitrophenol	$C_6H_4OH^1NO_2^2$	—
	m-Nitrophenol	$C_6H_4OH^1NO_2^3$	+
	p-Nitrophenol, stabil	$C_6H_4OH^1NO_2^4$	—
	p-Nitrophenol, labil		
	p-Nitrosophenol	$C_6H_4OH^1NO^4$	—
	m-Aminophenol	$C_6H_4OH^1NH_2^3$	+
	p-Aminophenol	$C_6H_4OH^1NH_2^4$	+
	p-Aminophenolchlorhydrat	$C_6H_4OH^1(NH_3Cl)^4$	—
	Xylenole	$C_6H_3OH^1(CH_3)_2^{2,5}$	+
		$C_6H_3OH^1(CH_3)_2^{3,4}$	—
	Nitrokresole	$C_6H_3OH^1NO_2^2CH_3^4$	—
		$C_6H_3OH^1NO_2^2CH_3^6$	+
		$C_6H_3OH^1NO_2^3CH_3^4$	—
		$C_6H_3OH^1CH_3^3NO_2^4$	—
	Halogennitrophenole	$C_6H_3OH^1NO_2^2Cl^4$	—
		$C_6H_3OH^1NO_2^2Br^4$	—
	Dihalogennitrophenole	$C_6H_2OH^1NO_2^2Br^4Cl^6$	—
		$C_6H_2OH^1NO_2^2Br_2^{4,6}$	—
		$C_6H_2OH^1NO_2^2Br^4J^6$	—
		$C_6H_2OH^1NO_2^2J_2^{4,6}$	—
	Dinitrophenole	$C_6H_2OH^1(NO_2)_2^{2,4}$	+
		$C_6H_3OH^1(NO_2)_2^{2,5}$	+
		$C_6H_3OH^1(NO_2)_2^{2,6}$	+

	Substanz	Formel	Befund
Phenole	Halogendinitrophenole ·	$C_6H_2OH^1(NO_2)_2^{2,4}Cl^6$	+
		$C_6H_2OH^1(NO_2)_2^{2,6}Br^4$	—
	Pikraminsäure	$C_6H_2OH^1(NO_2)_2^{2,4}NH_2^6$	—
	Brenzcatechin	$C_6H_4(OH)_2^{1,2}$	—
	Orcin	$C_6H_3(OH)_2^{1,3}CH_3^5$	+
	Hydrochinon	$C_6H_4(OH)_2^{1,4}$	—
	Dichlorhydrochinon	$C_6H_2(OH)_2^{1,4}C_2^{2,5}$	—
	Trichlorbromhydrochinon	$C_6(OH)_2^{1,4}Cl_3^{2,3,5}Br^6$	—
	Tribromchlorhydrochinon	$C_6(OH)_2^{1,4}Cl^6Br^{2,3,5}$	—
	Tetrabromhydrochinon	$C_6Br_4(OH)_2^{1,4}$	—
Phenoläther	p-Nitroanisol	$C_6H_4OCH_3^1NO_2^4$	—
	p-Anisidin	$C_6H_4OCH_3^1NH_2^4$	+
	p-Anisidinchlorhydrat	$C_6H_4OCH_3^1(NH_2Cl)^4$	—
	Formaldehydanisidin	$C_6H_4OCH_3^1(N:CH_2)^4$	+
	Dinitroanisol	$C_6H_3OCH_3^1(NO_2)_2^{2,4}$	—
	Guajacol	$C_6H_4OCH_3^1OH^2$	+
	Methylhydrochinon	$C_6H_4OCH_3^1OH^4$	—
	Pyrogalloltrimethyläther	$C_6H_3(OCH_3)_3^{1,2,3}$	+
	Asaron	$C_6H_2(OCH_3)_2^{1,2,5}C_3H_5^4$	—
	2-Naphtholäthyläther	$C_{10}H_7OC_2H_5$	+
Phenolate	p-Nitrophenolkalium	$KOC_6H_4NO_2 \cdot 1H_2O$	—
	Chlornitrophenolkalium	$KO^1C_6H_3NO_2^2Cl^6(?H_2O)$	—
	Dibromnitrophenolkalium	$KO^1C_6H_2NO_2^2Br_2^{4,6}(?H_2O)$	—
Ketone usw.	Benzophenon	$(C_6H_5)_2CO$	+
	p-Methoxybenzophenon	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3$	—
	Hexamethylbenzophenon	$CO[C_6H_3(CH_3)_3^{2,4,5}]_2$	—
	pp-Tetramethyldiamidobenzophenon	$CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$	—
	pp-Tetraäthyldiamidobenzophenon	$CO[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$	—
	Piperonal	$C_6H_3CHO^1(O_2CH_2)^{3,4}$	—
	Diphenyloktadion	$[-CH(C_6H_5) \cdot CH_2COCH_3]_2$	—
	p-Xylochinon	$C_6H_2O_2^{1,4}(CH_3)_2^{2,5}$	—
	Anthrachinon	$C_6H_4:(CO)_2:C_6H_4$	—
	Fluorenon	$C_{12}H_8C:O$	—
Säuren	Oxalsäuredihydrat	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	—
	Äthylmalonsäure	$C_2H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$	—
	Dimethylmalonsäure	$(CH_3)_2:C(CO_2H)_2$	—
	Akonsäure	$(-CH_2COOCH:):C \cdot CO_2H$	—
	Itakonsäure	$CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2)CO_2H$	—
	Diglycolamidsäure	$CO_2H \cdot CH_2OCH_2 \cdot CONH_2$	+
	Zimtsäure	$C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$	—
	Hydrozimtsäure	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	—
	Benzoesäure	$C_6H_5CO_2H$	—
	Mesitylensäure	$C_6H_3CO_2H^1(CH_3)_2^{3,5}$	—
	m-Jodbenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1J^3$	—
	o-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1NO_2^2$	—
	m-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1NO_2^3$	—
	p-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1NO_2^4$	—
	Dinitrobenzoesäuren ·	$C_6H_3CO_2H^1(NO_2)^{2,4}$	—
		$C_6H_3CO_2H^1(NO_2)^{2,6}$	+
		$C_6H_3CO_2H^1(NO_2)^{3,5}$	—

	Substanz	Formel	Befund
Säuren	o-Aminobenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1NH_2^2$	+
	p-Aminobenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1NH_2^4$	—
	o-Oxybenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1OH^2$	—
	m-Oxybenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1OH^3$	+
	p-Oxybenzoesäure	$C_6H_4CO_2H^1OH^4$	—
	Acetylsalicylsäure	$C_6H_4CO_2H^1(OCOCH_3)^2$	—
	Phthalsäure	$C_6H_4(CO_2H)_2^{1,2}$	—
	Tetrahydrophthalsäure	$C_6H_8(CO_2H)_2^{1,2}$	—
	Diphensäure	$C_6H_4(CO_2H)\cdot(CO_2H)C_6H_4$	—
	Phenylendiaminsulfosäure	$C_6H_3SO_3H^1(NH_2)_2^{2,5}$	—
Anhydride	Benzoylsuperoxyd	$(C_6H_5COO)_2$	+
	Tetrachlorphthalsäureanhydrid	$CCl_6(CO)_2O$	—
Ester	Carbaminsaures Äthyl	$NH_2COOC_2H_5$	—
	Benzoesaures Glykol	$(C_6H_5COOCH_2—)_2$	—
	Benzoesaures Phenyl	$C_6H_5\cdot COOC_6H_5$	—
	Terephthalsäuremethylester	$C_6H_4(COOCH_3)_2^{1,4}$	—
	Trimesinsäureäthylester	$C_6H_3(COOC_2H_5)_3^{1,3,5}$	—
	Triphenylphosphat	$PO(OC_6H_5)_3$	—
Salze	Propionsaures Barium	$Ba(CO_2CH_2CH_3)_2\cdot 1H_2O$	—
	Fumarsaures Kalium	$K_2C_4H_2O_4\cdot 2H_2O$	—
	Malonsaures Natrium	$Na_2C_3H_2O_4\cdot 1H_2O$	+
	Bernsteins. Ammonium	$(NH_4)_2C_4H_4O_4$	—
	Bernsteins. Natrium	$Na_2C_4H_4O_4\cdot 6H_2O$	—
	Saures bernsteinsaures Ammonium	$NH_4HC_4H_4O_4$	—
	Saures bernst. Kalium	$KHC_4H_4O_4\cdot 2H_2O$	—
	Äthylschwefelsaures Ammonium	$NH_4SO_3OC_2H_5$	—
	Barium	$Ba(SO_3OC_2H_5)_2\cdot 2H_2O$	—
	Calcium	$Ca(SO_3OC_2H_5)_2\cdot 2H_2O$	+
	Kupfer	$Cu(SO_3OC_2H_5)_2\cdot 4H_2O$	—
	Äthoxalsaures Calcium	$Ca(CO_2COOC_2H_5)_2(?H_2O)$	—
	Äthoxalsaures Barium	$Ba(CO_2COOC_2H_5)_2\cdot 5H_2O$	—
	Formaldehydschwefligsaures Kalium	KSO_2OCH_2OH	—
	Isäthionsaures Kalium	$KSO_2OCH_2\cdot CHOH$	—
	Benzoesaures Strontium	$Sr(CO_2C_6H_5)_2\cdot 1H_2O$	—
	o-Nitrobenzoesaures Barium	$Ba(CO_2NO_2C_6H_5)_2\cdot 3H_2O$	—
	Sulfobenzoes. Barium	$Ba(SO_3C_6H_5)_2\cdot 1H_2O$	—
	m-Benzoldisulfosaures Kalium	$K_2(SO_3)_2C_6H_4\cdot 1H_2O$	—
	p-Chlorbenzolsulfosaures Kalium	$KSO_3C_6H_4Cl$	—
	Sulfanilsaures Natrium	$Na(SO_3^1NH_2^2C_6H_4)\cdot 2H_2O$	—
	p-Phenolsulfos. Kalium	$KSO_3C_6H_4OH$	+
	p-Phenolsulfos. Natrium	$NaSO_3C_6H_4OH\cdot 2H_2O$	—
	Benzolsulfins. Natrium	$NaSO_2C_6H_5$	—
	Anthrachinon-(1)-monosulfosaures Natrium	$NaSO_3C_{14}H_7O_2(?H_2O)$	+

	Substanz	Formel	Befund
Amide usw.	Formanilid	$HCO \cdot NHC_6H_5$	—
	Acetanilid	$CH_3CO \cdot NHC_6H_5$	—
	Methylacetanilid	$CH_3CO \cdot NCH_3C_6H_5$	—
	Acetessigsäureanilid	$CH_3CO \cdot CH_2CO \cdot NHC_6H_5$	+
	Benzamid	$C_6H_5CONH_2$	—
	Benzoylanilid	$C_6H_5CO \cdot NHC_6H_5$	—
	Methoxyphthalimid	$C_6H_3(CONHCO)^{1,2}OCH_3^4$	+
	Saccharin	$C_6H_4(CONHSO_2)^{1,2}$	+
	Anilidoisobuttersäurenitril	$C(CH_3)_2(NHC_6H_5) \cdot C \vdots N$	+
Harnstoff-Guanidingruppe	Phenylharnstoff	$CO(NH_2)(NHC_6H_5)$	+
	Diphenylharnstoffe	$CO(NHC_6H_5)_2$	+
		$CO(NH_2)(NC_{12}H_{10})$	+
	Diphenyldimethylharnstoff	$CO(NCH_3C_6H_5)_2$	—
	Triphenylharnstoff	$CO(NHC_6H_5)(NC_{12}H_{10})$	—
	Tetraphenylharnstoff	$CO(NC_{12}H_{10})_2$	—
	Phenylsulfoharnstoff	$CS(NH_2)(NHC_6H_5)$	—
	Diphenylsulfoharnstoff	$CS(NHC_6H_5)_2$	—
	Triphenylguanidin	$C_6H_5N : C(NHC_6H_5)_2$	+
	Guanidincarbonat	$HN : C(NH_2)_2 \cdot CO_3$	+
Heterozyklische Verbindungen	Cumarin	$C_6H_4 : (OCOCHCH)$	+
	Dimethylpyron	$CO : (CH{=}CCH_3)_2 : O$	—
	Parabansäure	$CO(NH)_2C_2O_4$	—
	Orexinhydrochlorid	$C_{14}H_{13}N_2 \cdot HCl$	+
	α-Oxychinolin	$C_9H_6NOH\,(N=1,\ OH=8)$	+
Optisch-Aktive	α-Methylglucosid	$C_6H_{11}O_5 \cdot OCH_3$	+
	β-Methylglucosid		unmerklich
	β-Azido-Acetoglucose	$C_6H_{11}O_5 \cdot N_3$	+
	Milchzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	+
	Quercit	$CH_2(CHOH)_5$	+
	Äpfelsaures Zink	$Zn(CO_2)_2C_2H_3OH \cdot 3\,H_2O$	+
	Saures äpfels. Calcium	$CaC_4H_4O_5 \cdot H_2C_4H_4O_5 \cdot 5\,H_2O$	+
	Saures weins. Rubidium	$RbHC_4H_4O_6$	+
	Menthol	$C_{10}H_{20}OH$	+
	Borneocampher	$C_{10}H_{17}OH$	+
	d-Ephedrinchlorhydrat	$C_{10}H_{15}ON \cdot HCl$	+
	l-Ephedrinchlorhydrat		+
	(d + l)-Ephedrinchlorhydrat		—
	d-Pseudococain-l-Ephedrin-d-Tartrat	$C_{13}H_{42}O_{11}N_2 \cdot 1\,H_2O$	+
Vermischtes	Acetaldehydammoniak	$(CH_3CHNH)_3 \cdot 3\,H_2O$	—
	Acetonoxim	$(CH_3)_2C : NOH$	—
	Acetylphenylhydrazin	$CH_3CO \cdot NH \cdot NHC_6H_5$	—
	Äthylenjodid	$JCH_2 \cdot CH_2J$	—
	Azobenzol	$C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_5$	—
	Benzylsulfid	$(C_6H_5CH_2)_2S$	—
	Bromalhydrat	$CBr_3 \cdot CH(OH)_2 \cdot 1\,H_2O$	—
	o-Chlorbenzylalkohol	$C_6H_4(CH_2OH)^1Cl^2$	—
	Diamidoglyoxim	$(NH_2)_2 : (C : NOH)_2$	—
	Diphenylnitrosamin	$N(NO)(C_6H_5)_2$	—

	Substanz	Formel	Befund
Vermischtes	Fuchsin	$C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$	—
	Jodoform	HCJ_3	—
	Jodoform-Cyclohexan	$HCJ_3 \cdot C_6H_{12}$	+
	p-Nitrobenzalchlorid	$C_6H_4(CHCl_2)^1NO_2^4$	—
	Sulfobenzid	$(C_6H_5)_2SO_2$	—
	pp-Tetramethyldiamido-diphenylmethan	$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH_2$	+
	Thioform	H_2CS	—
	Triphenylcarbinol	$(C_6H_5)_3COH$	—
	Trithioacetaldehyd	$(CH_3CHS)_3$	—

scheint vielmehr nur bei Stoffen vorzukommen, die in irgendeinem Sinne homöopolare Bindungen besitzen. In diesem Zusammenhang ist es beachtenswert, daß gerade solche piezoelektrische Substanzen, die, der *Einfachheit* ihres Punktgitters nach beurteilt, formal als Ionenverbindungen aufgefaßt werden könnten, wie Zinkblende, Kupferchlorür, Quarz, Silberjodid, ihren sonstigen Eigenschaften nach als typisch *homöopolare* Verbindungen angesehen werden dürfen; man wird vielleicht zu dem Schlusse berechtigt sein, daß irgendwelche weitere einfache Stoffe, soweit sie piezoelektrisch sind, ebenfalls diesem Verbindungstyp angehören werden.

Sodann muß es auffallen — und dies scheint uns besonders wesentlich —, daß alle echt heteropolaren Verbindungen, soweit sie piezoelektrisch sind, stets irgendwelche zusammengesetzte Ionen enthalten, welche, *für sich* genommen, kein Symmetriezentrum besitzen. So befinden sich piezoelektrische Fälle unter den Verbindungen der Ionen: ClO_3, BrO_3, JO_3, H_2PO_4, H_2AsO_4, $HCOO$, NH_4, $N(C_2H_5)_4$, $N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$, $NH_2(C_2H_5)C(CH_3)_3$, $Co(NH_3)_4(NO_2)_2$, $Co(NH_3)_2(NO_2)_4$[1]). Nicht aber unter den Verbindungen der Ionen: $Fe(CN)_6$, $Co(CN)_6$, $Co(NH_3)_6$, $PtCl_6$, $PtCl_4$, $Pt(CN)_4$, SiF_6, welche sich durch zentrische Symmetrie auszeichnen[2]).

Auch neutrale Moleküle scheinen dieser Regel zu gehorchen, beispielsweise liefern die unsymmetrischen Stoffe JCN, JO_3H, $(CH_2)_6N_4$, $(C_6H_5)_3CH$, piezoelektrische Strukturen. Bei zahlreichen Kristallhydraten scheint das Dipolmolekül H_2O die Ursache von Piezoelektrizität zu sein[3]). Mehrere

[1]) Über die Rolle der Ionen SO_4, ClO_4, JO_4 siehe später.

[2]) Dabei ist zunächst an Verbindungen aus *ausschließlich* symmetrischen Ionen gedacht. Daß bei *un*symmetrischem Partnerion z. B. piezoelektrische Platinchloride vorkommen, dafür enthält Tabelle 1 unter den substituierten Ammoniumsalzen zwei Beispiele.

[3]) *Eis* ist *nicht* piezoelektrisch, wie schon von Hettich u. Schleede (l. c.) gezeigt wurde; wir haben diesen Versuch unter denkbar günstigen Bedingungen

Stoffe, deren Molekül wir uns ferner „gewinkelt" und daher mehr oder minder asymmetrisch gebaut vorstellen, wie $Hg(CN)_2$, $CO(NH_2)_2$, $C_6H_5 \cdot N : C(NHC_6H_5)_2$, $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5]_2CH_2$, $(C_6H_5)_2CO$, liefern als selbstständige reine Substanzen ebenfalls piezoelektrische Körper.

Es muß bemerkt werden, daß *nur ein Teil der Strukturen* aus azentrischen Bausteinen einer azentrischen Kristallklasse angehören wird, weil bei einer Reihe von Stoffen die Teilchen geometrisch inverse „Ausgleichsstellungen" einnehmen werden. Es läßt sich noch nicht allgemein übersehen, wann das eintritt, da sowohl die rein räumlichen Packungseigenschaften als auch die verschiedenerlei Nachbarschaftskräfte hereinspielen.

Wir möchten trotzdem versuchen, wenigstens qualitativ das Zustandekommen einer piezoelektrischen Struktur aus unsymmetrischen Ausgangszentren zu verdeutlichen: Entweder haben wir den Fall

1. eines über den ganzen Kristall sich erstreckenden homöopolaren Valenzgerüstes, wie bei Zinkblende, oder

2. endlich begrenzte, in sich starre (polare) Moleküle oder Ionen, die durch eine Art *Übergitter von Nachbarschaftskräften* zu einem asymmetrischen Gesamtverband zusammengehalten werden, wie Hexamethylentetramin oder Kaliumbromat; eventuell auch

3. einen Mischtyp zwischen beiden Fällen. Als ein solcher kann nach der Auffassung von Goldschmidt[1]) das Ammoniumfluorid angesehen werden.

Man kann sich dabei vorstellen, daß die Gitterbausteine dem Entstehen eines elektrischen Gesamtmomentes aus energetischen Gründen in jedem Falle auszuweichen trachten. Nun wird dies mit besonderer Leichtigkeit eben bei den Edelgasionengittern möglich sein; Hemmungen werden erst auftreten, wenn die Nachbarschaftskräfte eine gewisse Orientierung aufweisen.

Ähnlich wie die Edelgasionen werden daher wenig ausgeprägt polare Ionen, wie $N(CH_3)_4$, SO_4, ClO_4, JO_4, $[Co(NH_3)_5H_2O]$, $[Co(NH_3)_5Cl]$, sich verhalten: Die örtliche Konzentrierung der Nachbarschaftskräfte ist hier nur wenig beherrschend, so daß, insbesondere bei Kombination mit einem *geeigneten* Gegenion, alternierende Ausgleichsstellungen wahrschein-

---

wiederholt und konnten ihn bestätigen. Außerdem sei bemerkt, daß bis jetzt keine piezoelektrischen Kristallhydrate mit sicher nur symmetrischen Ionen bekannt sind.

[1]) V. M. Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**, 1283, 1927.

lich werden[1]). So sind in der Tat sogar die meisten Sulfate, Perchlorate usw. nicht piezoelektrisch. Es sei aber an die piezoelektrischen Fälle $LiNaSO_4$ und $LiKSO_4$ erinnert, die ein kleines Partnerion, Li, besitzen, und an das schon vorhin erwähnte Ammoniumfluorid NH_4F mit dem kleinen Partner F, welches als einziges Ammoniumhalogenid in einer piezoelektrischen Klasse kristallisiert. Offenbar spielt auch hier das Verhältnis des *Ionenradius* eine Rolle, derselbe Grundfaktor, dessen Erkenntnis zuerst von Goldschmidt besonders tragfähig gemacht worden ist. Wir vermuten, daß es für die Verbindungsreihen eines gegebenen polaren Ions im einfachsten Falle eine obere und untere Grenze für den Ionenradius des Partnerions gibt, damit tatsächlich eine polare Struktur resultiert. Genaueres muß hier vor allem die weitere Erfahrung zeigen[2]).

Ein ganz bestimmter Typ symmetrischer Ausgleichsstrukturen ist ferner vorherzusagen für solche Molekülstoffe, deren Teilchen die Fähigkeit haben, gerade wegen ihrer bindungsfähigen chemischen Natur sich zu symmetrischen — meist bimolekularen — Komplexen zusammenzusetzen, ein Zustand, der dem Chemiker auch für den Fall der homogenen Lösung als „Assoziation" bekannt ist. Es ist damit leicht zu verstehen, wieso viele solche Stoffe, trotz ausgesprochen polaren Molekülbaues, wie z. B. die meisten Carbonsäuren, viele Hydroxylverbindungen, wie z. B. das Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$ u. a., im kristallisierten Zustand keineswegs polare Strukturen besitzen[3]).

Die hier entwickelten Vorstellungen können als Unterlage für die Erörterung der Versuchsergebnisse bei den nun genauer zu besprechenden organischen Körpern dienen. Zunächst sei festgestellt, daß die Körper mit zentrisch-symmetrischem Aufbau, wie Bernsteinsäure, p-Dichlorbenzol, Hexamethylbenzol, Naphthalin und viele andere alle *nicht*piezoelektrisch sind. Unterdrückt soll nicht werden, daß zwei Beispiele nicht hinzuzupassen scheinen: Das Benzil $(C_6H_5CO)_2$ und das Benzoylperoxyd $(C_6H_5COO)_2$, die beide in Wirklichkeit piezoelektrisch, deren Formelbilder aber symmetrisch sind. Bezüglich dieser chemisch als Sonderfälle zu betrachtenden Stoffe ist zu sagen, daß ihr wahrer räumlicher Molekülcharakter unsicher ist. Zu allen übrigen zentrosymmetrisch zu schreibenden organischen

---

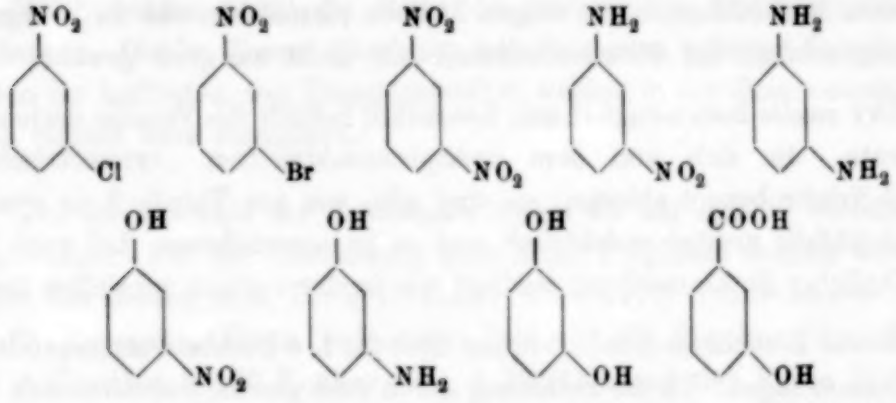
[1]) Vgl. O. Hassel, Norsk geologisk Tidsskrift **9**, 33, 1927; **10**, 92, 1928.

[2]) Von wesentlichster Bedeutung für die Entscheidung zwischen polarer und nichtpolarer Struktur sind sicherlich die auf Rechnung der erwähnten „Ausgleichsstellungen" zu setzenden *Polarisationsbeträge*. Daneben wird man auch Polarisationswirkungen im Sinne Goldschmidts zu unterscheiden haben.

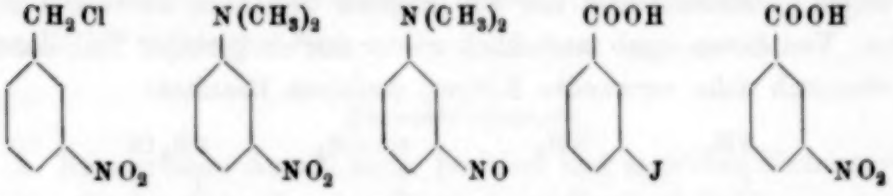
[3]) Auffallenderweise ist gerade das Monooxybenzol (Phenol) stark piezoelektrisch.

Körpern gehören aber, wie Tabelle 2 und die Durchsicht der gesamten bisherigen Literatur zeigt, stets negative Befunde.

Ein besonders interessantes Spezialkapitel bilden die in mehrfacher Hinsicht untereinander in Beziehung stehenden Benzolabkömmlinge. Die hier aufstellbaren Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und den piezoelektrischen Eigenschaften lassen speziellere Regelmäßigkeiten erkennen, als sie bisher besprochen worden sind. Man gewinnt hier einen Überblick, wenn man die Einzelfälle nach der Stellung der Substituenten zusammenfaßt. Dabei zeigt sich vor allem eine Häufung positiver Befunde bei den 1, 3-Disubstitutionsprodukten. Folgende derselben ergaben positive Befunde:



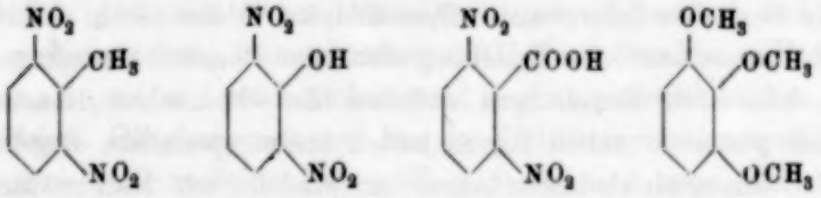
Folgende fünf 1, 3-Disubstitutionsprodukte gaben keinen Effekt:



Das entsprechende Verhältnis liegt für die 1, 2- und 1, 4-Derivate wesentlich ungünstiger.

Der Eintritt eines weiteren Substituenten ist nicht anders möglich, als daß dann in der entstehenden Anordnung irgendwie eine 1, 3-Beziehung vorhanden ist. Die positiven und negativen Befunde verteilen sich bei den Trisubstitutionsprodukten und bei vier und mehr Substitutionen, wie man wohl erwarten darf, in nicht so einfacher Weise, so daß wir vor einer Diskussion die Statistik erweitern möchten. Nur zwei Spezialfälle seien herausgegriffen, da dieselben mit anderweitigen Erfahrungen in Parallele gebracht werden können: Erstens bei Eintritt des dritten Substituenten in die *Zwischen*stellung entstehen nämlich, ausgehend vom m-Dinitrobenzol,

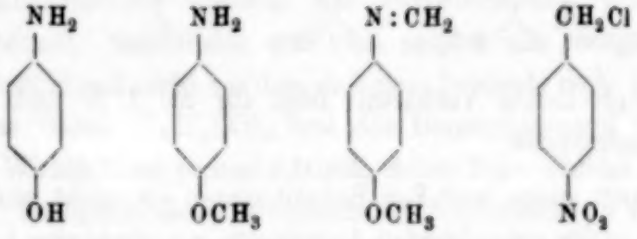
wiederum piezoelektrische Substanzen und auch ein in ähnlicher Beziehung zum m-Dioxybenzol stehendes Derivat ist piezoelektrisch:



Es dürfte sich hier um ein Erscheinungsgebiet handeln, das sich nach der chemischen Seite in den sogenannten „sterischen Hinderungen" und nach der kristallographischen Seite in den Beziehungen der Morphotropie ausdrückt. Wir möchten die Arbeitshypothese aufstellen, daß auch alle weiteren Nachbildungen des obigen Modells piezoelektrische Fälle ergeben werden, solange der Mittelsubstituent nur nicht zu groß gewählt wird.

Der zweite herauszugreifende Spezialfall betrifft die Familie derjenigen Derivate, die sich von dem nichtpiezoelektrischen „symmetrischen" 1, 3, 5-Trinitrobenzol ableiten; sie sind alle, wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, gleichfalls nichtpiezoelektrisch und es ist anzunehmen, daß auch hier ein ähnlicher Zusammenhang vorliegt wie in der vorigen speziellen Reihe.

Etwas Besonderes läßt sich ferner über die 1, 4-Disubstitutionsprodukte des Benzols sagen. Da die Belastung durch zwei gleiche Substituenten hier nicht zu einem polaren Molekül führt, so ist auf Grund der früheren Erörterungen Piezoelektrizität nur bei ungleich besetzten Derivaten zu erwarten. Von diesen ergab tatsächlich wieder nur ein geringer Teil, darunter drei chemisch nahe verwandte Körper, positives Resultat:



Ob es sich hier vielleicht um Körper von jenem Assoziationstyp handelt, der das Auftreten flüssiger Kristalle zu bedingen vermag, wird noch eine nähere Untersuchung zu zeigen haben. Es sei bemerkt, daß die Chlorhydrate der ersten beiden Substanzen, die uns zugänglich waren, keine Piezoelektrizität aufwiesen.

Es soll zuletzt eine Gruppe von Stoffen nicht unerwähnt bleiben, die optisch-aktiven Verbindungen, bei denen dem Prinzip von Pasteur

gemäß *immer* Piezoelektrizität zu erwarten ist[1]). Was hier zu beobachten bleibt, ist die Stärke der Effekte, wofür als interessanter Spezialfall die α- und β-Glucoside namhaft gemacht seien. Leider liegen vorläufig nur drei Beispiele vor. Die Stärke des Effektes war außerordentlich groß bei dem α-Derivat, dagegen sehr gering bzw. Null bei den beiden β-Derivaten. Das Auffällige an diesem Unterschied ist, daß die Stärke der Piezoelektrizität des festen Körpers hier parallel geht mit der Stärke der optischen Drehung des gelösten Stoffes, welche nach einer von Hudson[2]) aufgestellten Regel bei den α-Derivaten als die Summe, bei den zugehörigen β-Derivaten aber als die Differenz zweier Beträge dargestellt werden kann und demzufolge bei den α-Derivaten viel größer ausfällt als bei den β-Derivaten.

Wir möchten damit die Reihe der statistischen Gesichtspunkte abschließen. Die in diesem Abschnitt mit Beispielen belegten Regelmäßigkeiten im Auftreten von Piezoelektrizität werden in der Zusammenfassung noch einmal kurz formuliert.

Bei der Auswahl der Substanzen waren wir auf zufällig Vorhandenes angewiesen. Für die Überlassung zahlreicher Präparate danken wir herzlichst den Herren Prof. Dr. B. Gossner, Prof. Dr. H. Th. Bucherer, Prof. Dr. W. Prandtl, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Fischer, den Herren Dr. A. Treibs, Dr. E. Ferber, Dr. A. Bertho und der Firma Dipl.-Ing. W. Maucher. Bei den organischen Verbindungen bestünde die dringende Notwendigkeit einer systematischen Herstellung, zu welcher im Augenblick keine Mittel vorhanden sind.

Zusammenfassung.

1. Eine größere Anzahl neuer positiver und negativer Einzelergebnisse mit der Giebe-Scheibeschen Methode wird mitgeteilt.

2. Der Fall von Bleiacetat wird zugunsten der Zuverlässigkeit der Methode aufgeklärt.

3. Der frühere negative Befund an Silberjodid wird durch einen positiven ersetzt zugunsten der Wurtzitsymmetrie.

4. Ammoniumfluorid, NH_4F, ist, der Struktur nach Zachariasen entsprechend, piezoelektrisch.

---

[1]) Von dem noch nicht völlig geklärten Falle der Klasse 0 (kubisch-pentagonikositetraedrisch) ist hier abgesehen.

[2]) C. S. Hudson, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 462, 1924; A. Bertho, Ber. d. D. Chem. Ges. **63**, 839ff., 1930.

5. Das wasserfreie Rubidiumnitrat $RbNO_3$ ist stark piezoelektrisch. Ferner sind piezoelektrisch die einfachen Verbindungen $K_2Zn(CN)_4$ und $KCd(NO_2)_3$.

6. Gedrilltes Steinsalz gibt den Giebe-Scheibeschen Effekt nicht.

7. Alle bis jetzt untersuchten piezoelektrischen Substanzen mit einfachem Schwerpunktsgitter (Zinkblende usw.) gehören dem *homöopolaren* Valenztyp an; die Edelgasionenverbindungen sind also nicht piezoelektrisch.

8. Alle echt heteropolaren Verbindungen einerseits und Molekülstoffe (mit zwei problematischen Ausnahmen) andererseits, soweit sie piezoelektrisch sind, enthalten *polare Ionen bzw. Moleküle.* Es sind folgende einfachere Ionen typische Bildner piezoelektrischer Salze:

ClO_3	NH_4
BrO_3	$N(C_2H_5)_4$
JO_3	$N(CH_3)_2(C_2H_5)_2$
$HCOO$	$NH_2(C_2H_5)C(CH_3)_3$
H_2PO_4	cis-$Co(NH_3)_4(NO_2)_2$
H_2AsO_4	cis-$Co(NH_3)_2(NO_2)_4$.

9. Die bimolekular assoziierten Stoffe (Carbonsäuren, Hydroxylverbindungen usw.) sind meist nichtpiezoelektrisch.

10. Unter den Disubstitutionsprodukten des Benzols sind bevorzugterweise die meta-Derivate piezoelektrisch.

11. Das Einsetzen eines dritten Substituenten zwischen zwei metaständige Nitrogruppen änderte — in zwei Reihen von Derivaten — an dem piezoelektrischen Verhalten qualitativ nichts.

12. In Parallele zur Hudsonschen Regel wurde sehr starke Piezoelektrizität bei einem α-Glucosid beobachtet, dagegen sehr schwache bzw. gar keine bei zwei β-Glucosiden.

Zusatz bei der Korrektur. Der positive Befund bei Rubidiumnitrat stimmt überein mit der Strukturbestimmung von Zachariasen, welche wir übersahen. Siehe W. H. Zachariasen, Skrifter utg. af det Norske Vid. Akad. Oslo, I. Mat.-Nat. Klasse, 1928, Nr. 4.

München, Mineralogisch-Geologisches Institut der Technischen Hochschule.

Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Von **W. O. Schumann** in München.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932.)

Die Stromkurven sehr reiner isolierender Flüssigkeiten führen zu dem Resultat, daß 1. die Strömung im Sättigungsgebiet und darunter wesentlich durch negative Teilchen getragen wird, 2. daß die negativen Träger zum größten Teil an der Kathode erzeugt werden, 3. daß bei hohen Feldstärken Stoßionisierung eintritt, wobei die durch Stoß erzeugten Elektronen zum größten Teil sofort wieder anlagern und negative Ionen bilden. Bei Nitrobenzol (Fig. 6) ist die Anlagerungswirkung größer als die Ionisierungswirkung, so daß bei genügender Schichtdicke ein Strom negativer Ionen Ohmschen Charakters auftritt. Bei Toluol z. B. (Fig. 5) ist umgekehrt die Ionisierungswirkung größer als die Anlagerung, so daß der Strom bei gleicher Feldstärke dauernd mit der Schlagweite anwächst.

Die eingehenden Messungen von A. Nikuradse[1]) in den letzten Jahren haben so viel Material über die Leitfähigkeiten von Ölen, Hexan, Toluol, Monochlorbenzol geliefert, daß es jetzt möglich ist, sich über den Mechanismus des Stromtransports in solchen „nicht leitenden" Flüssigkeiten bestimmte Vorstellungen zu bilden.

Das wichtigste Ergebnis ist zunächst, daß der Strom abhängig von der Spannung einen Verlauf hat, der ähnlich dem der Gase ist (siehe Fig. 1), nämlich zunächst ein 1. Gebiet, in dem das Ohmsche Gesetz gilt, dann anschließend ein 2. Sättigungsgebiet und 3. bei höheren Spannungen wiederum einen starken Stromanstieg[2]).

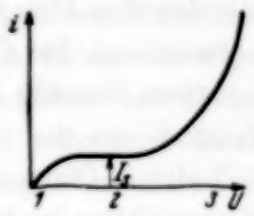


Fig. 1.

Der starke Anstieg im *3. Gebiet* läßt sich bei allen Flüssigkeiten sehr angenähert durch eine Exponentialfunktion darstellen:

$$i = J_s e^{c(U-U_0)},$$

wo J_s den Sättigungsstrom bedeutet und U_0 die Spannung bei Beginn des starken Anstiegs. Dieser Strom erweist sich als druckunabhängig, vom Atmosphärendruck abwärts bis etwa zum Sättigungsdruck. Die Reinheit der Flüssigkeit und der Elektroden beeinflußt die absolute Größe des Stromes, aber nicht die Exponentialkonstante c[3]). An sich tritt der geschilderte

[1]) A. Nikuradse, Phys. ZS. 1932 (zusammenfassender Bericht).
[2]) A. Nikuradse, ebenda **29**, 778, 1928.
[3]) A. Nikuradse, ZS. f. techn. Phys. **10**, 642, 1929.

Verlauf überhaupt nur bei Flüssigkeiten auf, die im gewöhnlichen Sinne als „äußerst rein" zu bezeichnen sind[1]). Bei höheren Temperaturen ergibt sich bei Ölen[2]), daß die *ganze* Kurve der Fig. 1 ähnlich vergrößert wird, d. h. die Temperaturerhöhung vergrößert in *gleichem* Maße den Sättigungsstrom und den Exponentialstrom des dritten Gebiets. Insbesondere wird die Konstante c nicht geändert. Der Temperatureinfluß kann durch die Funktion $e^{\alpha T}$ oder $e^{-\frac{\beta}{T}}$ etwa gleich gut wiedergegeben werden[3]). Es ist also für den *ganzen Strombereich*

$$i_T = i_{T_0} e^{\alpha T} \quad \text{bzw.} \quad i_{T_0} e^{-\frac{\beta}{T}},$$

wobei sich bei Mineralölen β zu etwa 5500 bis 6500° K ergibt, oder die Auslösearbeit in Volt zu etwa 0,45 bis 0,55 Volt. Das Studium des Sättigungsstroms J_s, abhängig von der Elektrodenentfernung δ, ergab (siehe Fig. 2), daß der Sättigungsstrom im wesentlichen unabhängig von der Schichtdicke der Flüssigkeit ist[4]). Polaritätsversuche mit ungleichen Elektroden zeigten, daß der Strom wesentlich durch Träger negativen Vorzeichens transportiert wird. Bei sehr reinen Flüssigkeiten und Elektroden ergab sich fast ausschließlich negative Strömung. Es ist danach also anzunehmen, daß die Kathode die Quelle negativer Elektrizitätsträger ist, die die Flüssigkeit bis zur Anode durchströmen. In Hexan ergibt sich eine kleine Zunahme des Sättigungsstroms mit der Schichtdicke, in Ölen und Toluol unter Umständen eine Abnahme. Dort haben wir noch eine geringe Volumionisierung anzunehmen, bei Öl und Toluol aber wohl eine Anlagerung der Träger zu schweren Ionen[5]) und vor allem eine Feldabhängigkeit der Zahl der pro Sekunde an der Kathode ausgelösten Träger. Der Temperatureinfluß läßt sich in Ölen so deuten, daß in der Hauptsache die je Sekunde erzeugte Trägerzahl an der Kathode wächst, aber im übrigen der ganze Stromleitungsmechanismus, auch im 3. Gebiet (Fig. 1), ganz unverändert bleibt. Also insbesondere keine (bzw. eine unwesentliche) Temperaturdissoziation der Flüssigkeit. Auch die Steigerung der Wanderungsgeschwindigkeit, infolge der Verringerung der Zähigkeit der Flüssigkeit, spielt keine Rolle, da das

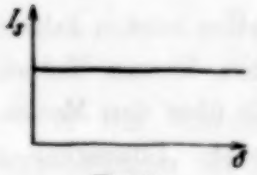


Fig. 2.

---

[1]) Über Reinigungsmethoden siehe A. Nikuradse, ZS. f. phys. Chem. (A) **155**, 59, 1931.
[2]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **22**, 305, 1929.
[3]) A. Nikuradse u. R. Russischwili, Ann. d. Phys. **8**, 811, 1931.
[4]) A. Nikuradse, Phys. ZS. **32**, 945, 1931.
[5]) F. Borgnis, Dissertation München. Noch unveröffentlicht.

Hauptanwachsen des Stromes mit der Temperatur in den Gebieten eintritt, wo sich die Zähigkeit kaum noch ändert und umgekehrt[1]).

Nimmt man an, daß alle Träger an der Kathode ausgelöst sind, und ursprünglich als Elektronen vom Metall in die Flüssigkeit übergehen, so kann man versuchen, die Richardsonsche Elektronenverdampfungstheorie anzuwenden in der Dushmanschen Form:

$$i = A\,T^2 \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

(i Stromdichte in Amp./cm^2). Wendet man diese Gleichung auf die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsstroms an, so ergibt sich bei Mineralölen B als etwa 6000°, was einer Auslösearbeit der Elektronen von etwa 0,51 Volt entspricht. Diese Auslösearbeit ist, verglichen mit dem glühelektrisch gemessenen, sehr gering. Der kleinste gemessene Wert für Cs auf oxydiertem Wolfram ist etwa 0,71 Volt. Diese kleine Austrittsarbeit dürfte wohl durch die elektrischen Felder der der Kathode benachbarten Flüssigkeitsmoleküle veranlaßt sein. Die direkte Messung dieser Austrittsarbeiten ist zurzeit begonnen. Die Konstante A ergibt sich in der Größenordnung 10^{-6} Amp./cm$^2 \cdot$ grad^2, ist also etwa 1000mal kleiner als die kleinsten bei Glühelektronen gemessenen Werte[2]). (Koller für BaO + SrO-Paste mißt $A \approx 10^{-3}$, Kingdon 1924 bei Cs auf oxydiertem Wo auch 10^{-3}, Espe 1927 für dünne BaO-Pasten $3 \cdot 10^{-4}$.) Entsprechend den Ansichten über die Elektronenauslösung an Metalloxyden könnte man auch hier annehmen, daß nur an vielen kleinen besonders empfindlichen Inseln auf der Oberfläche der Kathode die Elektronenauslösung erfolgt. Ein Einfluß des äußeren elektrischen Feldes auf die Zahl der ausgelösten Elektronen ist bei den hohen Feldern von einigen 100 kV/cm im 3. Gebiet der Fig. 1 nicht beobachtet worden, im Gegensatz zu dem Verhalten bei kleinen Feldern im Sättigungsgebiet und darunter. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß durch orientierende Versuche bei Monochlorbenzol und Hexan *kein* Einfluß der Temperatur auf den Sättigungsstrom und den exponentiellen Strom im 3. Gebiet bis nahe zur Siedetemperatur gefunden werden konnte. Der Effekt bei Öl ist also möglicherweise auf spezifische Bestandteile dieser chemisch sehr heterogenen Substanz und auf deren chemische Wirkungen in Schichten auf der Kathodenoberfläche zurückzuführen.

Der interessanteste Teil der Stromkurve, das Ansteigen im 3. Gebiet, wurde so untersucht, daß der Verlauf des Stromes abhängig von der Schicht-

[1]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **22**, 305, 1929.
[2]) Siehe z. B. W. Espe, ZS. f. techn. Phys. **10**, 489, 1929.

dicke bei konstant gehaltener Feldstärke $\mathfrak{E} = U/s$ untersucht wurde. Bei Ohmscher Leitung müßte der Strom konstant sein, bei Stoßionisierung wie bei Gasen müßte der Strom exponentiell mit der Schichtdicke anwachsen. Die Versuche ergaben, daß bei sehr reinen Flüssigkeiten und kleinen Schichtdicken unter 1 mm der Exponentialverlauf auftrat, daß aber bei größeren Schichtdicken Abweichungen auftraten, und zwar in dem Sinne, daß der Strom immer *langsamer* anwuchs, als dem exponentiellen Ansteigen bei kleinen Schichtdicken entsprach (siehe Fig. 3). Zeichnet man den Strom selbst abhängig von der Schichtdicke auf, so erhält man als beobachtete Verläufe die zwei Kurven der Fig. 4, d. h. eine stärker als linear ansteigende *a* und eine schwächer ansteigende *b*. In der überwiegenden Zahl der Fälle wurden Kurven vom Typ *b* gefunden. Es können aber auch bei ein und derselben Flüssigkeit beide Typen auftreten, ohne

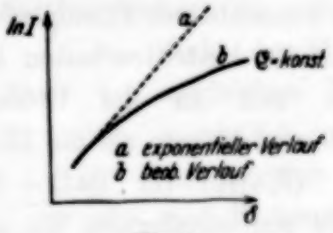


Fig. 3.

Fig. 4.

daß wir bis jetzt ein entscheidendes Merkmal für den einen oder anderen Fall angeben könnten. Es scheint sich wohl um letzte Spuren von Verunreinigungen zu handeln, die experimentell noch nicht faßbar sind. Auf diese Tatsache komme ich später noch zurück.

Um diese Kurven zu deuten, stellt man zunächst fest, daß eine merkbare Feldverzerrung nicht in Frage kommt, und auch der Einfluß einer Rekombination und Diffusion der Elektrizitätsträger ganz zu vernachlässigen ist, wenn man die aus der Literatur[1]) bekannten Werte der Beweglichkeiten, Rekombinations- und Diffusionskoeffizienten benutzt. Die auftretenden Ionendichten sind bei den kleinen Strömen und den hohen Feldern viel zu gering. Auch direkte Messungen der Feldverteilung in der Nähe des Sättigungsgebiets von Dantscher[2]) ergeben bei reinen Flüssigkeiten für den stationären Zustand eine ganz gleichmäßige Feldverteilung. Nur kurze Zeit nach dem Einschalten, wo der Strom im allgemeinen etwas abfällt, um dann seinen stationären Wert zu erreichen, sind positive Raumladungen vorhanden, die mit Eintritt des stationären Zustandes ver-

[1]) R. Seeliger in L. Graetz, Handbuch der Elektrizität, Bd. III, S. 436ff.
[2]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. **5**, 9, 179, 1931.

schwinden. Das eigentliche Gebiet der Feldverzerrung, der Rekombinations- und Diffusionseffekte ist der Ohmsche Strom bei ganz kleinen Spannungen (1 in Fig. 1), wie wir das auch von den Gasen her gewohnt sind und wie das Mie[1]) auch bei isolierenden Flüssigkeiten nach den Versuchen von Schröder[2]) gezeigt hat.

Zu einer Deutung der Kurven der Fig. 3 und 4 kann man nun zwanglos die Erscheinung der Anlagerung der Elektronen und ihre Umbildung zu negativen Ionen dadurch heranziehen. Im Arch. f. Elektrot. **12**, 601, 1923 habe ich eingehend den Einfluß besprochen, den die Strom-Spannungskurve in einem Gase erleidet, wenn neben der Elektronenionisierung noch eine Anlagerung der Elektronen an neutrale Moleküle stattfindet, wenn ferner diese negativen Ionen sich gegebenenfalls durch Stöße wieder zu Elektronen zurückbilden und wenn ferner die negativen Ionen auch ihrerseits durch Stoß ionisieren können. Es ergeben sich im allgemeinsten Falle ziemlich komplizierte Gleichungen. Als wichtigstes Resultat auf die Fig. 3 und 4 angewendet, ergibt sich zunächst die Tatsache, daß Ionisierung durch *positive* Ionen *nicht* vorhanden ist, weil sonst der Strom stärker als exponentiell mit der Schichtdicke wachsen müßte. Nimmt man als einfachsten Fall an, daß die relative Zunahme der Elektronen durch Stoß je Zentimeter Weg α betrüge und daß die relative Abnahme der Elektronen durch Anlagerung, die ihrerseits gleich ist der relativen Zunahme der negativen Ionen, je Zentimeter ε ist, so ergibt sich

$$\frac{d\,n\,v}{d\,x} = n\,v\,(\alpha - \varepsilon) \quad \text{und} \quad \frac{d\,N\,V}{d\,x} = \varepsilon\,n\,v.$$

n, v Elektronendichte und Geschwindigkeit, N, V Dichte und Geschwindigkeit der negativen Ionen. Dabei ist angenommen, daß die entstehenden negativen Ionen *nicht* durch Stoß ionisieren können. Nimmt man homogenes Feld an, und an der Kathode *nur Elektronenauslösung* ($n_0 v$ je Sekunde und Quadratzentimeter), so entsteht

$$n\,v = n_0\,v\,e^{(\alpha-\varepsilon)\,x},$$

$$N\,V = n_0\,v\,\frac{\varepsilon}{\alpha-\varepsilon}\,(e^{(\alpha-\varepsilon)\,x} - 1).$$

Werden an der Anode *keine* positiven Ionen ausgelöst, so ist die gesamte strömende Ionenzahl

$$Z = (n\,v + N\,V)_{x=\delta} = n_0\,v\left(\frac{\alpha}{\alpha-\varepsilon}\cdot e^{(\alpha-\varepsilon)\,\delta} - \frac{\varepsilon}{\alpha-\varepsilon}\right),$$

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **26**, 597, 1908.
[2]) J. Schröder, ebenda **29**, 125, 1909.

und das gibt mit der Ladung multipliziert den zu messenden Strom

$$i = i_0 \left(\frac{\alpha}{\alpha - \varepsilon} e^{(\alpha - \varepsilon)\delta} - \frac{\varepsilon}{\alpha - \varepsilon} \right). \tag{1}$$

i_0 gibt den Strom für $\delta = 0$, d. h. in unserem Falle den Sättigungsstrom J_s.

Man erhält eine Exponentialfunktion mit einem konstanten Glied dnd kann nun versuchen, die Kurve *a* der Fig. 4 damit darzustellen. Ist ise Anlagerung stärker als die Neuerzeugung von Elektronen, d. h. $\varepsilon > \alpha$, uo geht die obige Gleichung über in

$$i = i_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - \alpha} - \frac{\alpha}{\varepsilon - \alpha} \cdot e^{-(\varepsilon - \alpha)\delta} \right) \tag{2}$$

und diese Form kann verwendet werden, um die Kurve *b* in Fig. 4 darzustellen. Für große Schichtdicken erhielte man jetzt einen Ohmschen Strom von der Größe

$$i_0 \frac{\varepsilon}{\varepsilon - \alpha}.$$

Für die entwickelten Gleichungen ist die Tatsache wichtig, daß angenommen wird, daß zunächst *nur* an *Kathode* Elektronen in die Flüssigkeit übertreten. Nach den Experimenten scheint ein *primärer* positiver Ionenstrom von der Anode aus von Bedeutung *nicht* vorhanden zu sein, und auch bei dem negativen Trägerstrom ist es wohl das nächstliegende, anzunehmen, daß zunächst Elektronen aus dem Metall in die Flüssigkeit eintreten und erst innerhalb der Flüssigkeit negative Ionen entstehen. Will man gleichwohl annehmen, daß an der Kathode auch primär negative Ionen in die Flüssigkeit wandern, von der Zahl $N_0 V$ je Sekunde und je Quadratzentimeter und der Geschwindigkeit V in der Flüssigkeit, und ebenfalls an der Anode positive Ionen von der Zahl $(p_0 u)$ je Sekunde und je Quadratzentimeter und der Geschwindigkeit u, so lautet in diesem Falle die Stromgleichung

$$i = (N_0 V + p_0 u)\, e + n_0 v e \left(\frac{\alpha}{\alpha - \varepsilon} e^{(\alpha - \varepsilon)\delta} - \frac{\varepsilon}{\alpha - \varepsilon} \right), \tag{3}$$

wobei angenommen ist, daß die primären positiven und negativen Ionen nicht ionisieren und auch nicht weiter anlagern.

Wendet man nun die Gleichungen (1) und (2) auf Toluol (Fig. 5) und Nitrobenzol (Fig. 6) an, so kann man den Exponenten $(\alpha - \varepsilon)$ bzw. $(\varepsilon - \alpha)$ dadurch bestimmen, daß man Stromwerte i_1, i_2, i_3 ... in äquistanten Abständen Δ mißt. Es ergibt sich dann

$$\frac{i_3 - i_2}{i_2 - i_1} = \frac{i_4 - i_3}{i_3 - i_2} = \ldots = e^{(\alpha - \varepsilon)\Delta} = \text{Const.}$$

Man kann damit prüfen, ob die Stromkurve das Gesetz der Gleichung (1) bzw. (2) befolgt. Fig. 5 und 6 zeigen Meßpunkte und berechnete Kurven. Im allgemeinen scheint es, daß die Kurven vom Typ *b* in Fig. 4 besser dargestellt werden können als die Kurven vom Typ *a*. Die Werte von α und ε sind in Fig. 7 nach Rechnungen von Nikuradse für Nitrobenzol und für ein Öl abhängig von der Feldstärke dargestellt[1]). Man sieht, daß Nitro-

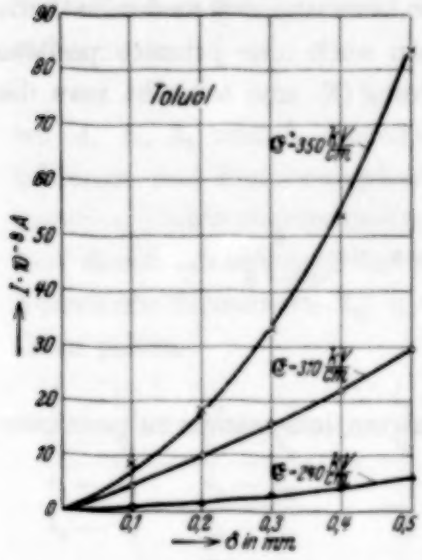


Fig. 5.

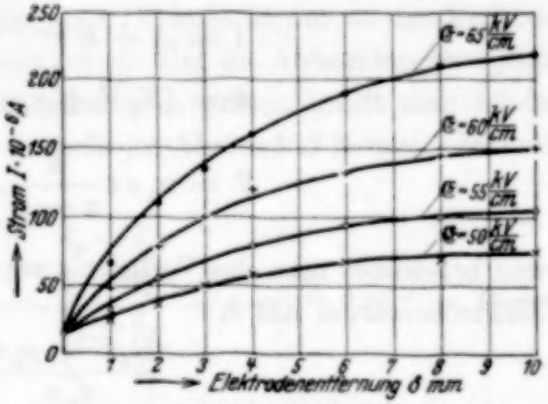


Fig. 6. Nitrobenzol.

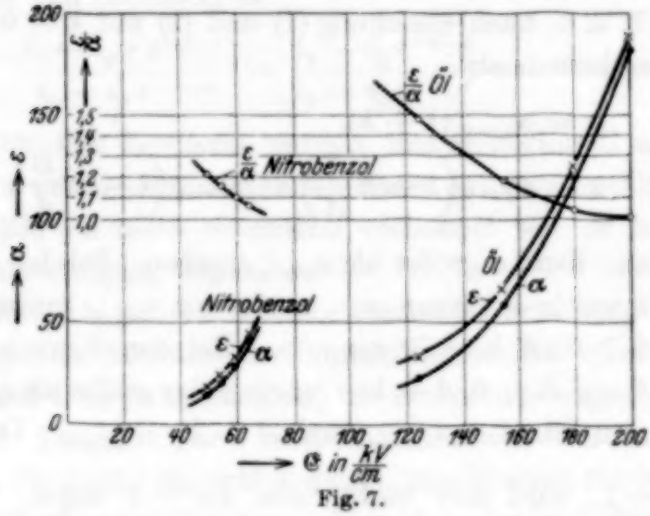


Fig. 7.

benzol als „guter" Leiter, verglichen mit Öl, Hexan, Toluol usw., schon bei relativ geringen Feldstärken mit der Stoßionisierung beginnt und viel größere Effekte zeigt wie z. B. Öl. Was erstaunlich und auch bedenklich

[1]) Siehe auch eine demnächst erscheinende Arbeit von A. Nikuradse.

ist, ist das Anwachsen der Anlagerungskonstante ε mit der Feldstärke. Nach der bisherigen Erfahrung an Gasen würde man das Gegenteil erwarten. Ferner ergibt sich α und ε in der Größenordnung als gleich, um so mehr, je größer die Feldstärke ist, das Verhältnis ε/α strebt mit wachsender Feldstärke scheinbar dem Wert 1 zu. Auf diese beiden Tatsachen komme ich später nochmal zurück.

Nun sind diese Werte berechnet unter der Annahme, daß an der Kathode *nur Elektronen* ausgelöst werden. Läßt man auch eine primäre positive und *negative* Ionenströmung zu nach Gleichung (3) und schreibt man die Gleichung (1), (2) und (3) formal

$$i = A + B\,e^{(\alpha-\varepsilon)\,\delta},$$

$$A = (N_0 V + p_0 u)\,e - n_0 v\,e\,\frac{\varepsilon}{\alpha-\varepsilon},$$

$$B = n_0 v\,e\,\frac{\alpha}{\alpha-\varepsilon},$$

und bezeichnet man das Verhältnis von primärem Ionenstrom zu primärem Elektronenstrom mit k,

$$\frac{N_0 V + p_0 u}{n_0 v} = k,$$

so ergeben sich aus den Kurven Fig. 4, 5, 6 andere Werte α und ε, die aus denen der Fig. 7, d. h. nach Gleichung (1) und (2) mit $k = 0$ berechneten α und ε sich bestimmen als

$$\alpha = \alpha_{k=0}\,(1 + k),$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{k=0}\left(1 - k\,\frac{B}{A}\right) = \varepsilon_{k=0}\left(1 - k\,\frac{B}{A}\right).$$

Es würde sich also dann α größer als $\alpha_{k=0}$ ergeben. Bei den Kurven vom Typ *a* in Fig. 4 würde ε kleiner oder größer als $\varepsilon_{k=0}$ herauskommen, je nachdem, ob $A \gtrless 0$, d. h. $k \gtrless \varepsilon/\alpha - \varepsilon$. Bei den Kurven vom Typ *b* (Fig. 4) ist $A > 0$ und $B < 0$, d. h. hier würde sich ε größer als $\varepsilon_{k=0}$ ergeben. Bei diesen Kurven ist $A = i_{\delta=\infty}$ und $A + B = i_{\delta=0}$. Der Wert von $\frac{B}{A}$ ist $\frac{i_{\delta=0}}{i_{\delta=\infty}} - 1$, wird also meist nâhe an -1 liegen, wenn $i_{\delta=\infty} > i_{\delta=0}$. Die Werte der Fig. 7 wären dann als untere Grenzwerte von α und ε für $k = 0$ anzusehen. Eine genauere Bestimmung erforderte noch die Messung von k. Nach den bisherigen Messungen scheint wenigstens bei reinen Flüssigkeiten und für nicht zu langen Stromdurchgang $k \ll 1$ zu sein, so daß diese Korrektion wohl nicht sehr wesentlich ist.

Um namentlich die Kurven a in Fig. 4 besser darzustellen, kann man, wie in der zitierten Arbeit (Arch. f. Elektrot. 1923, S. 601) durchgeführt, kompliziertere Mechanismen des Stromtransports annehmen. Z. B. kann man annehmen, daß die negativen Ionen durch Stöße sich wieder zu Elektronen rückbilden, oder daß auch die negativen Ionen zur Stoßionisierung befähigt sind. Man erhält dann kompliziertere Gleichungen für den Strom, die, wie dort gezeigt, sich als Summen von Exponentialfunktionen darstellen:

$$i = i_0 (A\, e^{\lambda_1 \delta} + B\, e^{\lambda_2 \delta}),$$

wo A, B, λ_1 und λ_2 Funktionen der verschiedenen Anlagerungs-, Rückbildungs- und Ionisierungskonstanten sind. Primär ist nur an der Kathode negative Elektronenauslösung angenommen. Um die Anwendungsmöglichkeit dieser Gleichungen auf die Stromkurve zu prüfen, greift man wieder äquistante Stromwerte i_1, i_2, i_3 ... jeweils im Abstand Δ heraus. Es muß dann gelten

$$\frac{\dfrac{i_1 - i_2}{i_2 - i_3} - \dfrac{i_2 - i_3}{i_3 - i_4}}{\dfrac{i_3 - i_4}{i_2 - i_3} - \dfrac{i_4 - i_5}{i_3 - i_4}} = \frac{\dfrac{i_2 - i_3}{i_3 - i_4} - \dfrac{i_3 - i_4}{i_4 - i_5}}{\dfrac{i_4 - i_5}{i_3 - i_4} - \dfrac{i_5 - i_6}{i_4 - i_5}} = -\, e^{-(\lambda_1 + \lambda_2)\Delta} = \text{Const.}$$

Genügt die Kurve dieser Gleichung und ist damit $(\lambda_1 + \lambda_2)$ bestimmt, so kann aus den Gleichungen

$$\frac{i_1 - i_2 \cdot e^{-\lambda_1 \Delta}}{i_2 - i_3\, e^{-\lambda_1 \Delta}} = \frac{i_2 - i_3\, e^{-\lambda_1 \Delta}}{i_3 - i_4\, e^{-\lambda_1 \Delta}} = \cdots = e^{-\lambda_2 \Delta}$$

λ_1 und λ_2 für sich bestimmt werden, und weiterhin B und A.

Da aber mit Gesetzmäßigkeiten dieser Art der Anschluß an die experimentellen Kurven nicht wesentlich verbessert werden kann, wurde von einer Weiterverfolgung abgesehen.

Ganz unabhängig von einer bestimmten Vorstellung über die Art des Stromtransportes läßt sich der Ionisierungskoeffizient α aus den Kurven der Fig. 3 und 4 durch Bestimmung der Nullpunktstangente finden, d. h. des Winkels der Tangente für $\delta = 0$. Am genauesten ist diese Bestimmung im System ($\ln J$, δ), da, wie erwähnt, alle Kurven für kleine δ zunächst sehr angenähert exponentiell ansteigen, d. h. für $\ln J$ als $f(\delta)$ dort nahezu eine gerade Linie ergeben. Alle Theorien, die auf einer Vermehrung des Stromes durch Elektronenstoßionisation beruhen, wobei primär diese Elektronen aus der Kathode ausgelöst werden, ergeben alle, ganz unabhängig davon, was noch für weitere Prozesse eintreten, also z. B. Anlagerung, Rückbildung der entstandenen negativen Ionen, eventuell Stoßionisierung

durch die negativen Ionen oder eventuell Stoßionisierung durch die erzeugten positiven Ionen, immer das Resultat, daß für $\delta = 0$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial \delta}\right)_{\delta=0} = i_0 \cdot \alpha$$

ist, wo i_0 der ursprüngliche Elektronenstrom (Sättigungsstrom) ist. Nikuradse[1]) hat durch Ausmessung des Anfangstangentenwinkels α auf diese Weise für eine Reihe von Flüssigkeiten bestimmt (s. z. B. Fig. 8). Die nach Gleichung (1) und (2) bestimmten α stimmen gut mit den Werten dieser Kurve überein.

In diesem Zusammenhang komme ich nochmals zurück auf die schon erwähnte Tatsache, daß unter Umständen dieselbe Flüssigkeit bei der gleichen Feldstärke Kurven vom Typ *a* und vom Typ *b* (Fig. 4) geben kann. Manchmal tritt allerdings auch der Fall ein (bei Ölen z. B.), daß eine Flüssigkeit bei kleinen Feldstärken den Typ *b* gibt, bei hohen Feldstärken den Typ *a*. In diesem Falle ist bei kleinen Feldstärken $\varepsilon > \alpha$, bei hohen hingegen $\varepsilon < \alpha$. Die Kurven bei verschiedenen Feldstärken (Fig. 5 und 6) ergeben immer denselben Anfangsstrom i_0 für $\delta = 0$. Sie laufen alle in einen Punkt zusammen, als ob die primäre Elektronenauslösung an der Kathode im dritten exponentiellen Stromgebiet durch die von uns benützten Feldstärken nicht beeinflußt wird.

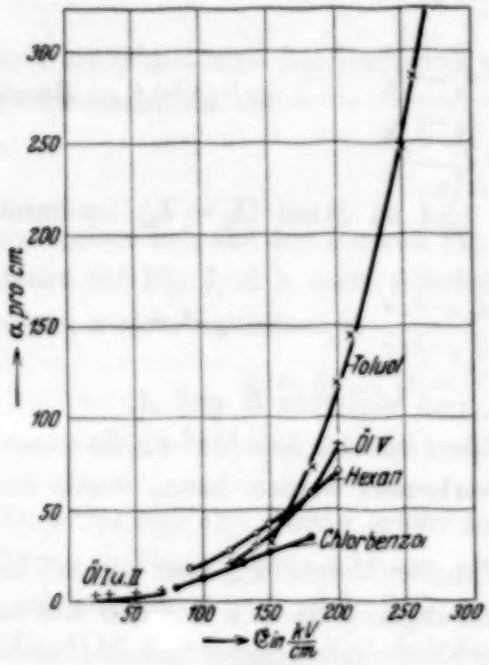


Fig. 8.

Geben nun reine Flüssigkeiten gleicher Herkunft und Behandlung bei gleicher Feldstärke im Strom den Typ *a* und *b*, so haben doch diese Kurven sehr nahe die gleiche Tangentenneigung für $\delta = 0$. D. h. beide Flüssigkeiten geben gleiche α, so daß α als eine wahre Konstante der Flüssigkeit anzusehen ist. Der Unterschied beider Kurven liegt in erster Linie in einem Unterschied der Elektronenanlagerung. Außerdem läßt sich zeigen, daß bei geringem Unterschied von α *und* ε die Stromkurve sehr

[1]) A. Nikuradse, Ann. d. Phys. 1932 (im Erscheinen).

empfindlich ist auf kleine Änderungen von α und ε. Bildet man aus Gleichung (1) den Differentialquotienten

$$\frac{\partial i}{\partial \varepsilon} = i_0 \frac{\alpha}{(\alpha-\varepsilon)^2} \{[1-(\alpha-\varepsilon)\delta] e^{(\alpha-\varepsilon)\delta} - 1\},$$

so ergibt sich

$$\frac{\partial i}{i} = \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\alpha \varepsilon}{\alpha-\varepsilon} \frac{[1-(\alpha-\varepsilon)\delta] e^{(\alpha-\varepsilon)\delta} - 1}{\alpha e^{(\alpha-\varepsilon)\delta} - \varepsilon}.$$

Betrachtet man solche Gebiete von δ, wo sich der Strom erheblich gegen seinen Ausgangswert i_0 geändert hat, so ist das durch das Anwachsen oder Abnehmen der Exponentialfunktion (je ob $\alpha > \varepsilon$ oder $\alpha < \varepsilon$) bedingt. Es muß also in diesen Gebieten $(\alpha-\varepsilon)\delta > 1$ sein. Für $\alpha > \varepsilon$ sind in dem Bruch dann nur die Exponentialglieder maßgebend und man erhält

$$\frac{\partial i}{i} = \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon}{\alpha-\varepsilon} \cdot [1-(\alpha-\varepsilon)\delta] \approx -\frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} (\varepsilon\delta).$$

Für $\alpha < \varepsilon$ kann man die Exponentialglieder in erster Annäherung vernachlässigen und erhält

$$\frac{\partial i}{i} = \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{\alpha}{\alpha-\varepsilon}.$$

Da $\varepsilon\delta$ und $\alpha/\alpha-\varepsilon$, wie die Versuche ergeben, große Zahlen sind, bedingt eine prozentuelle Änderung von ε eine viel größere des Stromes. Ähnliches ergibt sich auch über die Abhängigkeit des Stromes von α. Die beiden so verschieden aussehenden Kurven geben also sehr nahe gleiche Werte von α und ε, die z. B. durch kleine Mengen etwa noch vorhandener Verunreinigungen verursacht sein können.

Das Ergebnis der Bestimmung von α und ε für Nitrobenzol und Öl zeigt Fig. 7. Das Anwachsen von ε mit der Feldstärke ist verwunderlich und mit den bisherigen Erfahrungen an Gasen nicht in Einklang zu bringen, wo ε mit steigender Fedlstärke abnimmt. Zweitens ist auffallend die annähernde Gleichheit von α und ε. Das Verhältnis ε/α liegt nie weit von 1 und nähert sich mit wachsender Feldstärke der Einheit. Diese Ergebnisse sind bisher bei allen untersuchten Flüssigkeiten gefunden worden. Man könnte fast von einer Proportionalität zwischen α und ε sprechen und das dadurch begründen, daß jeder Ionisierungsakt eines Elektrons mit einem Absorptionsakt verbunden ist, d. h. daß die durch Stoß befreiten Elektronen zum größten Teil sofort anlagern und zu negativen Ionen werden. Man kann diese Anschauung auch so formulieren, daß im Endeffekt bei ionisierenden Stößen der Elektronen zum größten Teil negative Ionen entstehen und nur relativ wenig frei bleibende Elektronen. Nimmt man an,

daß je cm Weg durch Elektronenstoß α *frei bleibende* Elektronen erzeugt werden, und $\varkappa$ negative Ionen, und daß von den frei bleibenden Elektronen der Bruchteil ε anlagert, so lauten die Differentialgleichungen für diesen Vorgang

$$\frac{d\,n\,v}{d\,x} = (\alpha - \varepsilon)\cdot n\,v, \qquad \frac{d\,N\,V}{d\,x} = (\varkappa + \varepsilon)\,n\,v, \quad N V_{x=0} = 0,$$

und die Stromgleichung wird dann

$$i = i_0 \left\{ \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon}\, e^{(\alpha - \varepsilon)\,\delta} - \frac{\varkappa + \varepsilon}{\alpha - \varepsilon} \right\} = (u\,v + N\,V)_{x=\delta}.$$

Man erhält denselben Gleichungstyp wie in Gleichung (1) und (2), aber mit dem Unterschied, daß statt α jetzt $\alpha + \varkappa$ und statt ε jetzt $\varepsilon + \varkappa$ eintritt.

$\alpha + \varkappa$ gibt die wahre gesamte ionisierende Wirksamkeit der Elektronen an, wenn man *Elektronen und Ionen* als Effekte des Stoßes zusammenfaßt.

$\varepsilon + \varkappa$ gibt erstens die Anlagerung der unmittelbar nach dem Stoß frei bleibenden Elektronen an (ε) und zweitens die Anlagerung der neu erzeugten Elektronen *unmittelbar* nach dem Stoßprozeß ($\varkappa$). Das Verhältnis $(\varepsilon + \varkappa)/(\alpha + \varkappa)$ ist dann nahe 1, wenn $\varepsilon < \varkappa$ und $\alpha < \varkappa$, d. h. wenn weitaus die meisten Elektronenstöße im Endeffekt mit der Erzeugung eines negativen Ions endigen. Die Abnahme von $(\varepsilon+\varkappa)/(\alpha+\varkappa)$ mit steigender Feldstärke bedeutet, daß α rascher wächst als ε, oder daß mit wachsendem α die Größe ε abnimmt. Es ist also die Möglichkeit gegeben, daß ε, d. h. die Anlagerung der nicht sofort nach dem Stoß gebundenen Elektronen, mit der Feldstärke abnimmt, wie wir das von den Gasen her gewohnt sind.

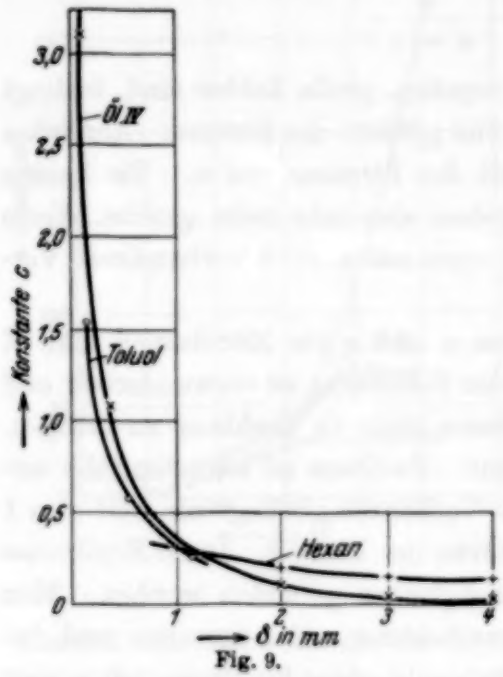


Fig. 9.

Aus dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial läßt sich α, $\varkappa$ und ε einzeln leider nicht bestimmen. Dazu wäre es nötig, im Strom den Elektronen- und den Ionenanteil zu trennen. Versuche dazu sollen aufgenommen werden.

Als letzter Punkt bleibt noch zu besprechen die beobachtete Unabhängigkeit der Größe c von der Feldstärke in der Stromgleichung

$$i = J_s\, e^{c\,(U - U_0)} = J_s\, e^{c\,\delta\,(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)}.$$

Gilt für den Strom die eben abgeleitete Gleichung

$$i = i_0 \left\{ \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} e^{(\alpha - \varepsilon)\delta} - \frac{\varkappa + \varepsilon}{\alpha - \varepsilon} \right\}$$

$$= i_0 \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} e^{(\alpha - \varepsilon)\delta} \left[1 - \frac{\varkappa + \varepsilon}{\varkappa + \alpha} e^{-(\alpha + \varepsilon)\delta} \right] = i_0 e^{c\delta(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)},$$

so ist

$$c\delta = \frac{1}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} \cdot \ln \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} + \frac{(\alpha - \varepsilon)\delta}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} + \frac{1}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} \ln \left[1 - \frac{\varkappa + \varepsilon}{\varkappa + \alpha} e^{-(\alpha + \varepsilon)\delta} \right].$$

Im allgemeinen ist der Wert der eckigen Klammer nicht sehr weit von 1 entfernt, ausgenommen sehr kleine Werte von δ, so daß

$$c\delta \approx \frac{1}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} \ln \frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} + \frac{(\alpha - \varepsilon)\delta}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0}$$

ist und unabhängig von $\mathfrak{E}$ sein soll. Daraus folgt

$$\frac{\alpha + \varkappa}{\alpha - \varepsilon} = e^{c_1(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)} \quad \text{und} \quad (\alpha - \varepsilon) = c_2(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)$$

oder

$$\alpha + \varkappa = c_2(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0) e^{c_1(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)}$$

und für c folgt in erster Näherung

$$c = \frac{c_1}{\delta} + c_2.$$

c muß mit δ etwa nach einer Hyperbel abnehmen, abgesehen von kleinen Schlagweiten ($c_2 < 1$) (Fig. 9). Ist $\varepsilon > \alpha_1$, so ergibt sich

$$i = i_0 \left[\frac{\varkappa + \varepsilon}{\varepsilon - \alpha} - \frac{\varkappa + \alpha}{\varepsilon - \alpha} \cdot e^{-(\varepsilon - \alpha)\delta} \right]$$

$$= i_0 \frac{\varkappa + \varepsilon}{\varepsilon - \alpha} \left[1 - \frac{\varkappa + \alpha}{\varkappa + \varepsilon} e^{-(\varepsilon - \alpha)\delta} \right] = i_0 e^{c\delta(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)},$$

$$c\delta = \frac{1}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} \cdot \ln \frac{\varkappa + \varepsilon}{\varepsilon - \alpha} + \frac{1}{\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0} \ln \left[1 - \frac{\varkappa + \alpha}{\varkappa + \varepsilon} e^{-(\varepsilon - \alpha)\delta} \right].$$

Auch hier ist das zweite Glied, wenn man sehr kleine δ ausschließt, zu vernachlässigen und es folgt hier

$$\frac{\varkappa + \varepsilon}{\varepsilon - \alpha} = e^{C(\mathfrak{E} - \mathfrak{E}_0)}$$

und angenähert

$$c \approx \frac{C}{\delta}$$

wie im Falle $\alpha > \varepsilon$. Nur bei sehr kleinen Schlagweiten, bei Öl z. B., unter 0,1 mm ist zu erwarten, daß c danach von $\mathfrak{E}$ abhängt, also nicht mehr das einfache logarithmische Gesetz der Strom-Spannungskurve gilt.

Fluoreszenz des H_2CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse).

Von **G. Herzberg** und **K. Franz** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1932.)

Bei Anregung mit einem Kohlebogen wird eine Fluoreszenz des Formaldehyds (H_2CO) im Gaszustand gefunden, die ein sehr einfaches Spektrum zeigt. Die kurzwelligste Fluoreszenzbande stimmt mit der langwelligsten Absorptionsbande überein, die sehr wahrscheinlich den größten Teil der Fluoreszenzbanden hervorruft. Dieser läßt sich dann durch zwei Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes 1713 und 1023 cm^{-1} deuten, die auch im Ramanspektrum gefunden wurden. Von der ersteren treten auch höhere Schwingungsniveaus auf. Eine Formel für die Banden wird angegeben. Das Kopplungsglied der beiden Schwingungen ist ziemlich groß. Die erste Schwingung ist im wesentlichen die C—O-Schwingung, die zweite die Transversalschwingung der H-Atome. Für die übrigen Banden läßt sich ebenfalls eine wahrscheinliche aber vorläufig nicht so gut gesicherte Deutung geben.

A) Einleitung. Die Schwingungsfrequenzen einer großen Zahl von mehratomigen Molekülen im Grundzustand sind durch Untersuchung des ultraroten Absorptionsspektrums und des Ramanspektrums ermittelt worden. Fast gar nicht benutzt ist dagegen bisher die *Untersuchung der Fluoreszenz*, obwohl sie vor dem Ramaneffekt den Vorteil hat, daß sie *auch die höheren Schwingungszustände des Moleküls* liefert. Da ferner die Auswahlregeln für beide Fälle verschieden sind, sollte gerade eine kombinierte Untersuchung von Raman-, Ultrarot- und Fluoreszenzspektren für die *Deutung der Schwingungsfrequenzen* durch Schwingungsbilder von großem Nutzen sein.

Außerdem und vor allem sollte aber eine Untersuchung der Fluoreszenz wie bei den zweiatomigen Molekülen ein äußerst wichtiges *Hilfsmittel bei der Analyse der ultravioletten Absorptionsspektren* der mehratomigen Moleküle sein, insbesondere bei der Rotationsfeinstrukturanalyse derselben, die bisher ja noch in keinem einzigen Falle einwandfrei und vollständig geglückt ist[1]).

---

[1]) Anm. b. d. Korr.: Inzwischen erschien eine Arbeit von Dieke und Kistiakowsky (Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 367, 1932), in der es gelungen ist, die Feinstruktur der ultravioletten Absorptionsbanden oder H_2CO zum Teil zu analysieren. Damit scheint ein viel versprechender Anfang gemacht zu sein. Die Untersuchung der Fluoreszenz dürfte trotzdem nicht überflüssig sein.

Gefunden ist bisher, soweit uns bekannt, Fluoreszenz mehratomiger Moleküle im Gaszustand nur von NO_2[1]), NH_3[2]), SO_2[3]) und C_6H_6 und seinen Derivaten[4]). Die Struktur des Fluoreszenzspektrums ist bisher nur bei den zuletzt genannten Dämpfen näher untersucht worden. Eindeutige Schlüsse lassen sich hier aber wegen der Kompliziertheit der Moleküle nicht ziehen.

Ausgehend von dem Gedanken, daß von größerem Nutzen für die obengenannten Zwecke nur die Untersuchung einer Fluoreszenz sein kann, die einem *einfachen* Absorptionsspektrum entspricht, haben wir versucht, Fluoreszenz des H_2CO zu erhalten, das ja in einem bequemen Spektralgebiet, beginnend bei 3700 Å ein recht einfaches Absorptionsspektrum zeigt, wie Henri und Schou[5]) gefunden haben.

Unter den im folgenden kurz beschriebenen Bedingungen ist es uns gelungen, eine Fluoreszenz zu erhalten und auch ihr Spektrum aufzunehmen[6]).

B) Anregungsbedingungen der Fluoreszenz. Das Formaldehyd wurde durch Erhitzen von Paraformaldehyd hergestellt und strömte während eines Versuchs dauernd durch das Fluoreszenzgefäß, das die übliche Form hatte. Der Druck konnte mit einem Nadelventil und durch die Temperatur des Ansatzgefäßes, in dem das flüssige H_2CO enthalten war, reguliert werden. Durchströmung war deshalb notwendig, weil das H_2CO sich unter dem Einfluß des Lichtes zersetzt (Prädissoziation). Sehr lästig ist das Beschlagen der Gefäßwände und insbesondere der Fenster infolge der Polymerisation des H_2CO. Bei genügender Trocknung[7]) konnte dies jedoch einigermaßen zurückgehalten werden.

Durch Bestrahlung des H_2CO mit einer Hg-Lampe wurde keine merkliche sichtbare Fluoreszenz erhalten. Jedoch ergab die Bestrahlung mit

---

[1]) R. G. W. Norrish, Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1611.

[2]) R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 582, 1929.

[3]) Nach freundlicher privater Mitteilung von Herrn Lotmar im Institut von Prof. Franck in Göttingen.

[4]) Vgl. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

[5]) V. Henri u. S. A. Schou, ZS. f. Phys. **49**, 774, 1928.

[6]) Es war nicht sicher, ob eine den Absorptionsbanden entsprechende Fluoreszenz zu beobachten ist, da die Prädissoziationsgrenze, die in diesen auftritt, nicht scharf ist und möglicherweise schon beim Beginn der Absorptionsbanden Prädissoziation möglich ist, was sich noch nicht in einer Linienverbreiterung wohl aber in einer Fluoreszenzauslöschung zeigen konnte (s. auch weiter unten).

[7]) M. Trautz u. E. Ufer, Journ. f. prakt. Chem. **113**, 105, 1926.

einem Kohlebogen eine deutliche bläuliche Fluoreszenz, deren Intensität mit wachsendem Druck zunahm. Sie war schon bei 2 mm Druck zu beobachten. Da die Neigung zur Polymerisation mit wachsendem Druck ebenfalls stark zunimmt, beschränkten wir uns meist auf einen Druck von 50 mm. Eine Abnahme der Intensität bei höherem Druck war nicht zu bemerken. Selbst beträchtliche Zusätze von Luft (bis zu 100 mm) löschten die Fluoreszenz nicht merklich aus. Trotz der immerhin ziemlich geringen Intensität der Fluoreszenz war es möglich, ihr Spektrum mit einem besonders lichtstarken kleinen Glasspektrographen (Öffnungsverhältnis 1 : 0,9, mit asphärischer Linse) aufzunehmen. Die Belichtungszeit variierte von $^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunde. Das Spektrum ist sehr einfach und regelmäßig (s. weiter unten). Die kurzwelligste Fluoreszenzbande λ 3700[1]) stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit der langwelligsten Absorptionsbande (α) überein. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß dieses auch die anregende Bande der Mehrzahl der Fluoreszenzbanden ist. Dafür sprechen auch noch folgende Argumente: 1. Selbst bei den höchsten beobachteten Drucken war keine deutliche Abnahme der Intensität der Fluoreszenz längs des Weges des einfallenden Strahles zu bemerken, d. h. es muß sich um sehr schwache Absorptionsbanden handeln. Das gilt gerade für die langwelligste Absorptionsbande, aber nicht für die kurzwelligeren, bei denen bei den höchsten benutzten Drucken schon nach wenigen Zentimetern vollständige Absorption eingetreten sein müßte. In Übereinstimmung damit ist auch die Zunahme der Intensität mit dem Druck[2]). 2. Bei Zwischenschaltung einer Glasplatte von 2 mm Dicke zwischen Lichtbogen und Fluoreszenzgefäß wurde die Fluoreszenzintensität kaum merklich geändert. Da die auf die langwelligste Absorptionsbande (α) folgende (A) bei λ 3500 liegt, wäre eine starke Beeinflussung der Intensität zu erwarten gewesen, wenn diese die die Fluoreszenz hervorrufende Absorptionsbande wäre[3]). 3. Die Diffusitätsgrenze der Absorptionsbanden bei λ 2700 infolge Prädissoziation ist unscharf. Es ist daher zu erwarten, daß noch beträchtlich langwelliger eine Fluoreszenz nicht angeregt werden kann, da ja die Fluoreszenzauslöschung bekanntlich ein viel empfindlicheres Mittel zum Nachweis der Prädissoziation ist als die Diffusität der Banden. In Übereinstimmung damit ist auch die Nichtanregbarkeit der Fluoreszenz durch die Hg-Lampe, die in dem Gebiet der

---

[1]) Allerdings befindet sich diese nahe der kurzwelligen Grenze des mit dem Glasspektrographen zugänglichen Gebietes.

[2]) Vgl. O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.

[3]) Außerdem ist ja auch an sich schon die Intensität des anregenden Kohlekontinuums bei λ 3500 bedeutend geringer als bei λ 3700.

starken Absorptionsbanden starke Linien hat. Wir schließen daher, daß der größte Teil der Fluoreszenz durch die genannte Bande (α) angeregt wird.

C) Deutung des Fluoreszenzspektrums. Die schwache, langwelligste Absorptionsbande α bei λ 3700 wurde von Henri und Schou (l. c.) gedeutet als einem anderen Elektronenübergang zugehörig als die übrigen stärkeren Absorptionsbanden. Der eine von uns hat sie demgegenüber als eine Bande gedeutet[1]), die dem Übergang von dem mit einem Quant schwingenden Grundzustand zum nicht schwingenden angeregten Zustand (demselben wie bei der normalen Bande *A*) entspricht. Der Abstand der Bande α von *A*, der 1300 cm^{-1} beträgt, sollte danach eine Grundschwingungsfrequenz des Formaldehyds sein. Nun hat aber weder das Ramanspektrum[2]) noch das Ultrarotspektrum[3]) eine solche Frequenz gezeigt. Dazu kommt die Unverträglichkeit mit der oben gefundenen Tatsache, daß die Fluoreszenz hauptsächlich von der Bande α angeregt wird, und schließlich die Unmöglichkeit eines Verständnisses des Fluoreszenzspektrums bei dieser Annahme (s. weiter unten). Es scheint daher, daß die damalige Deutung der Bande α nicht richtig war[4]) und daß die ursprüngliche Deutung von Henri und Schou, daß es sich um einen anderen Elektronenübergang als bei den übrigen Banden handelt, beizubehalten ist[5]).

In Fig. 1 ist das gefundene Fluoreszenzspektrum schematisch dargestellt. Es hat, wie man augenfällig sieht, im Gegensatz zu den bisher bekannten Fluoreszenzspektren mehratomiger Moleküle eine recht einfache Struktur. Die Banden sind trotz der geringen Dispersion (200 bis 600 Å/mm) alle als mehr oder weniger breit erkennbar analog den Absorptionsbanden, so daß zur Schwingungsanalyse eine größere Dispersion kaum Vorteile

[1]) G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 378, 1931.

[2]) N. N. Pal u. P. N. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 13, 1930 (vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt). Kürzlich findet allerdings J. H. Hibben (Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2418, 1931) auch eine Ramanlinie bei 1285 cm^{-1}, die hier in Frage käme. Die Zahl der von ihm gefundenen Ramanlinien ist aber viel größer als die Zahl der Normalschwingungen des H_2CO, so daß seine Deutung der betreffenden Ramanlinien wohl nicht als gesichert angesehen werden kann.

[3]) E. O. Salant u. W. West, Phys. Rev. **33**, 640, 1929; J. R. Patty u. H. H. Nielsen, Phys. Rev. **39**, 957, 1932.

[4]) Die damals gegebene Schwingungsanalyse des Absorptionsspektrums bleibt dadurch sonst unberührt.

[5]) Anm. b. d. Korr.: Dieke und Kistiakowsky bemerken in ihrer inzwischen erschienenen Arbeit (siehe oben), daß die Bande α mit wachsender Temperatur an Intensität zunimmt, was für die *frühere* Deutung des einen von uns spricht. Dann sind aber die oben angegebenen Tatsachen schwer verständlich. Es muß daher offen bleiben, ob nicht der Befund von Dieke und Kistiakowsky in anderer Weise zu erklären ist.

gebracht hätte. Die Tabelle enthält die Wellenlängen und Frequenzen der Bandenmitten (bzw. Stellen maximaler Schwärzung). Das langwellige Ende des Fluoreszenzspektrums ist wohl nicht nur durch die Plattenempfindlichkeit (gewöhnliche orthochromatische Platten) bedingt, da ja die Farbe der Fluoreszenz blau ist. Die Banden sind in der angegebenen Weise mit a_0, a_1, a_2; b_0, b_1, b_2, ... bezeichnet. Die Gruppen mit gleichen Buchstaben sind einander vollkommen ähnlich.

Die Bande a_0 ist, wie erwähnt, identisch mit α von Henri und Schou. a_0, b_0, c_0, d_0 und e_0 bilden eine Serie mit den Abständen 1726, 1685, 1672, 1662 cm^{-1}, die man unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit ($\pm$ 10 cm^{-1}) und der Breite der Banden als linear abnehmend ansehen kann. Offenbar

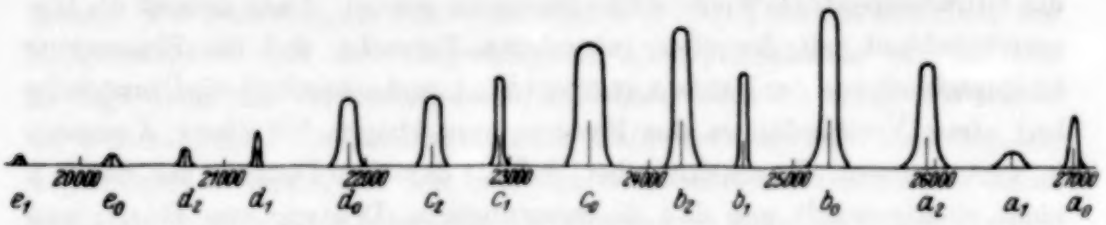


Fig. 1. Fluoreszenzspektrum des H_2CO.

handelt es sich dabei um das erste und die höheren Schwingungsquanten der Schwingung, die im Ramaneffekt mit 1768 cm^{-1} hervortritt. Die Abweichung des ersten Abstandes $a_0 - b_0$ von diesem Wert ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Ramaneffektmessungen (l. c.) in wässeriger Lösung ausgeführt wurden. Wir bezeichnen die Schwingungsquantenzahl dieser Schwingung mit v_1''. Die Banden lassen sich dann durch die Formel

$$\nu = 26967 - (1723\, v_1'' - 10\, v_1''^2)$$

darstellen. Die nach dieser Formel berechneten Frequenzen sind ebenso wie die Abweichungen in der Tabelle angegeben. Das erste Schwingungsquant hat danach die Größe 1713 cm^{-1}.

Das angenäherte Schwingungsbild der Schwingung v_1'' ist nach Mecke[1]) in Fig. 2a gegeben. Es handelt sich im wesentlichen um die C—O-Schwingung, die ja auch bei allen Verbindungen, die diese Gruppe enthalten, mit mehr oder weniger großer Konstanz wiederkehrt.

Die Banden a_2, b_2, c_2, d_2 haben von den Banden a_0, b_0, c_0, d_0 die Abstände 1043, 1037, 1085, 1156 cm^{-1}. Der erste dieser Abstände stimmt innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Ramanfrequenz 1039 cm^{-1} überein. Die betreffende Fluoreszenzbande (a_2) entspricht dem Übergang aus dem

[1]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931, S. 23.

Tabelle der Fluoreszenzbanden.

Bezeichnung	λ	ν	v_1''	v_2''	$\nu_{ber.}$	$\nu_{beob.} - \nu_{ber.}$
$a_0 = \alpha$	3706,3	26 973	0	0	26 967	+ 6
a_1	3767	26 540	(1)	(0)		
a_2	3855,5	25 930	0	1	25 944	—14
b_0	3959,6	25 248	1	0	25 254	— 6
b_1	4053,3	24 664	(0)	(0)		
b_2	4129,2	24 211	1	1	24 194	+17
c_0	4242,8	23 563	2	0	23 561	+ 2
c_1	4359,9	22 930	(1)	(0)		
c_2	4447,6	22 478	2	1	22 464	+14
d_0	4566,8	21 891	3	0	21 888	+ 3
d_1	4707,1	21 239	(2)	(0)		
d_2	4821	20 735	3	1	20 754	—19
e_0	4942	20 229	4	0	20 235	— 6
e_1	5107	19 575	(3)	(0)		

angeregten Zustand in den nur mit einem Quant dieser Schwingung angeregten Grundzustand. Die übrigen Banden b_2, c_2 und d_2 entsprechen dem Übergang in Zustände, bei denen außerdem noch die C—O-Schwingung mit ein, zwei oder drei Quanten angeregt ist. Das ist in Fig. 3 in einem Niveauschema dargestellt. Die Quantenzahl der zweiten Schwingung ist mit v_2'' bezeichnet. Beide Bandenserien lassen sich durch die eine Formel

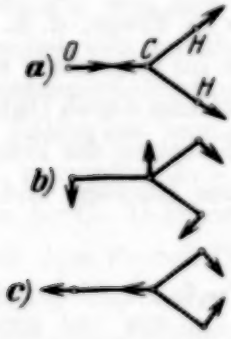


Fig. 2.

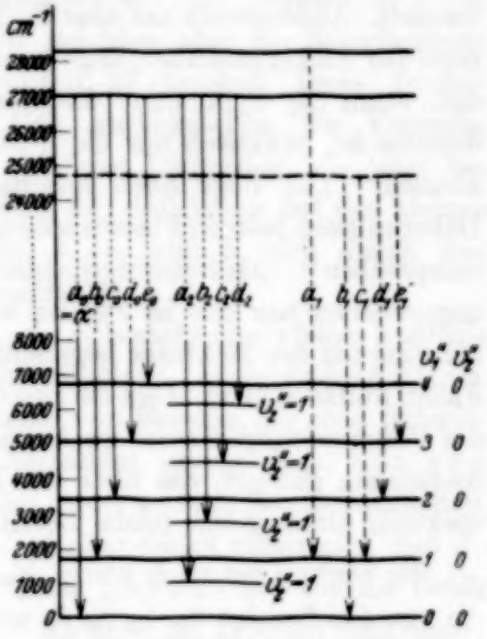


Fig. 3. Niveauschema des H_2CO.

$$\nu = 26967 - (1723\, v_1'' - 10\, v_1''^2) - 1023\, v_2'' - 37\, v_1'' v_2''$$

darstellen. Darin ist für die Banden a_2, b_2 ... $v_2'' = 1$ zu setzen. Sehr auffällig ist die Größe des Gliedes mit $v_1'' v_2''$, was man schon an der starken

Zunahme der obigen Abstände erkennt. D. h. die Größe des Schwingungsquants der zweiten Schwingung wächst mit zunehmender Anregung der ersten. Genau Analoges wurde (l. c.) im angeregten Elektronenzustand des H_2CO gefunden. Es ist auf die Kopplung der Schwingungen zurückzuführen, die bewirkt, daß die Frequenz von Kombinationsschwingungen nicht genau gleich der Summe der Frequenzen der Einzelschwingungen ist. Theoretisch ist hierüber unseres Wissens noch nichts Näheres bekannt. Die Darstellung der Banden a_2, b_2 ... durch die obige Formel ist nicht so gut (s. die Tabelle) wie die der Banden a_0, b_0 .... Man würde eine bessere Darstellung erhalten, wenn man statt $-1023\,v_2'' - 37\,v_1''v_2''$ den Ausdruck $-1034\,v_2'' - 13\,v_1''^2 v_2''$ setzen würde. Da jedoch nicht einzusehen ist, warum die kubischen Glieder größer sein sollen als die quadratischen, ziehen wir vorläufig die obige Formel vor und schreiben die Abweichungen der Breite der Banden zu.

Mecke (l. c.) hat die Ramanfrequenz 1039 cm^{-1} durch das Schwingungsbild Fig. 2b gedeutet, d. h. daß es sich um eine sogenannte $\perp$-Schwingung handelt. Andererseits hat aber E. Teller (private Mitteilung) eine Auswahlregel für Elektronenübergänge in mehratomigen Molekülen abgeleitet, nach der, wenn die Symmetrie des Moleküls im oberen und unteren Zustand dieselbe ist, praktisch nur die $\parallel$-Schwingungen ihre Quantenzahlen ändern können. Das folgt auch anschaulich aus dem Franck-Condon-Prinzip. Daher müssen *beide* in Fluoreszenz auftretenden Frequenzen $\parallel$-Schwingungen entsprechen[1]). Als Schwingungsbild kommt dann aber von den von Mecke angegebenen nur das in Fig. 2c wiedergegebene in Frage, d. h. es ist die Schwingung der H-Atome gegeneinander. Sie ist im Gegensatz zu anderen Fällen auffällig klein. Dies ist also ein Fall, in dem man durch Untersuchung des Fluoreszenzspektrums zu Aussagen über die Deutung der Schwingungsfrequenzen gelangt, die über die Folgerungen aus Raman- und Ultrarotspektren hinausgehen (siehe oben).

Es bleibt jetzt noch übrig, die Banden a_1, b_1, c_1, d_1 und e_1 zu deuten, die von den Banden a_0, b_0, c_0, d_0 und e_0 die Abstände 433, 584, 633, 652, 654 haben. Die erste Bande a_1 ist sehr schwach und breit, der erste Wert (433 cm^{-1}) ist daher ziemlich unsicher. Die einfachste Deutung dieser Banden wäre die, daß sie einer dritten Frequenz des Grundzustandes von etwa 600 cm^{-1} entsprechen. Es könnte etwa die Knickschwingung der Ebene des H_2CO-Moleküls sein. Im Ramaneffekt ist jedoch bisher eine

[1]) Im Ultrarot ist eine $\parallel$-Bande bei $4{,}8\,\mu = 2080\,cm^{-1}$ gefunden (Patty und Nielsen, l. c.), die sich wohl am einfachsten als $2 \cdot 1040$ deuten läßt.

solche Frequenz nicht gefunden worden[1]). Möglich wäre es auch, unter Weglassung der sehr schwachen Bande a_1, die Banden b_1, c_1, d_1 und e_1 den Banden a_0, b_0, c_0 und d_0 zuzuordnen. Die Abstände wären 2309, 2318, 2324, 2316 cm^{-1}. Das Auftreten einer solchen Frequenz im Grundzustand des H_2CO scheint aber nicht sehr wahrscheinlich. Sie ist auch weder im Ramaneffekt noch im Ultrarot festgestellt worden. Am wahrscheinlichsten scheint daher die Möglichkeit, daß die Banden b_1, c_1, d_1, e_1 einen anderen oberen Zustand als die übrigen Banden haben und den Übergängen von diesen zu derselben Folge von Schwingungsniveaus wie die Banden a_0, b_0 ... entsprechen. Von den bisher bekannten Absorptionsbanden kommt allerdings keine dafür in Betracht. Da aber schon die Bande α in Absorption sehr schwach ist, könnte es sehr wohl sein, daß eine bei noch längeren Wellen (λ 4053) liegende Bande der Beobachtung bisher entgangen ist. Die Bande a_1 ließe sich dann zwanglos als durch die Absorptionsbande A angeregt deuten, von der sie gerade den Abstand 1738 cm^{-1} hat. Damit wäre dann auch der große Unterschied des Abstandes $a_0 - a_1$ gegenüber $b_0 - b_1$ usw. verständlich. Die zuletzt genannte Deutungsmöglichkeit der Banden $a_1 \ldots e_1$ ist in Fig. 3 gestrichelt eingetragen. Wir möchten aber die Entscheidung zwischen dieser und der zuerst genannten Möglichkeit (neue Grundschwingungsfrequenz 600 cm^{-1} des H_2CO) zurückstellen, bis Versuche mit monochromatischer Anregung und größerer Dispersion, die jetzt begonnen werden, ausgeführt sind. Auffällig ist, daß schon bei der kleinen bisher benutzten Dispersion die Banden b_1, c_1 und d_1 sich durch ihre größere Schärfe von den anderen unterscheiden.

Abgesehen von den Banden a_1, b_1, c_1, d_1, e_1 besteht eine völlige Analogie des Fluoreszenzspektrums zu dem ultravioletten Absorptionsspektrum. In beiden Fällen hat man eine längere Reihe von Banden, die einer Schwingung des normalen bzw. angeregten Zustandes entsprechen, und zwar beide Male der C—O-Schwingung. Daß bei dieser so viele Banden auftreten, hängt nach dem Franck-Condon-Prinzip offenbar damit zusammen, daß die C—O-Bindung im oberen Zustand sehr stark gelockert ist, wie die Größe der Schwingungsquanten zeigt (1725 cm^{-1} im unteren, 1180 cm^{-1} im oberen Zustand). Das ist auch in Übereinstimmung damit, daß der Elektronensprung in der C—O-Bindung erfolgt, was sich daraus ergibt, daß alle Verbindungen, die die C—O-Gruppe enthalten, eine diskrete Absorption in ungefähr demselben Gebiet wie H_2CO (λ 3500) haben. Demgegenüber wird die C—H-Bindung durch den Elektronensprung nur wenig beeinflußt.

[1]) Diese Deutung der Banden a_1, b_1, ... ist außerdem auch im Widerspruch zu der erwähnten Tellerschen Auswahlregel.

Die Frequenz der Transversalschwingung der H-Atome gegeneinander ändert sich nur von 1040 cm^{-1} im Grundzustand auf 830 cm^{-1} im angeregten Zustand, und dementsprechend tritt an jede Bande der obigen Reihe anschließend jeweils nur eine Bande intensiv auf, die dieser Schwingung entspricht. Zu beachten ist allerdings, daß, wie schon betont, der Ausgangszustand der Fluoreszenzbanden nicht zu dem System der normalen Absorptionsbanden gehört.

Herrn Prof. Dr. H. Rau danken wir herzlich für sein freundliches Interesse und die bereitwillige Überlassung der Institutsmittel. Der Ernst-Ludwigs-Hochschul-Gesellschaft, Darmstadt, danken wir für die Bewilligung von Mitteln.

Darmstadt, Physik. Institut der Technischen Hochschule, Mai 1932.

Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie.

Von **L. Rosenfeld** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 21. Mai 1932.)

Es wird gezeigt, daß die Heisenberg-Paulische Quantenelektrodynamik eine mögliche Fassung des von Dirac kürzlich vorgeschlagenen Programms zur relativistischen Quantenmechanik darstellt.

Einleitung. Kürzlich[1]) hat Dirac ein Programm zur relativistischen Quantenmechanik aufgestellt, das auf den ersten Blick auf einer von derjenigen der Heisenberg-Paulischen Quantenelektrodynamik sehr verschiedenen Grundlage zu beruhen scheint. Indessen wird, wie in der vorliegenden Note gezeigt werden soll, eine mögliche Durchführung des Diracschen Programms gerade durch die Heisenberg-Paulische Theorie geliefert.

Dirac fordert, daß die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln durch singularitätenfreie Strahlungsfelder vermittelt werden, so daß die Feldgrößen, die in den Gleichungen auftreten, Lösungen der Maxwellschen Gleichungen im Vakuum sein sollen. In formaler Hinsicht ist zwar dieser Punkt für die Diracsche Auffassung keineswegs spezifisch, sondern er tritt auch in der Heisenberg-Paulischen Theorie auf; aber bei Dirac nimmt er eine zentrale Stellung ein bei der Beschreibung der Wechselwirkungen der Teilchen: diese werden nämlich nicht explizit aus der klassischen Vorstellung von Quellen der Felder hergeleitet, sondern entspringen direkt aus der Quantelung der Feldvariablen. Die Feldkoordinaten und deren kanonisch konjugierte Impulse sollen in der üblichen Weise gequantelt werden. Die die Wahrscheinlichkeitsamplituden bestimmende Wellenfunktion ψ wird von Dirac als eine q-Zahlfunktion der Feldkoordinaten *und* Impulse (sowie der Raumzeitkoordinaten der verschiedenen Teilchen) aufgefaßt; statt dessen wird es für unseren Zweck bequemer sein, die Wellenfunktion ψ als eine Funktion der Feldkoordinaten allein (und *nicht* der konjugierten Impulse) anzusehen; dies bedeutet offenbar, daß wir von den q-Zahlgleichungen für die q-Zahlfunktion ψ zum äquivalenten Gleichungssystem für die Matrixelemente von ψ in einer Matrixdarstellung, in welcher

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 453, 1932.

die Feldkoordinaten als diagonale Matrizen erscheinen, übergehen. Wir betrachten also ψ-Funktionen vom selben Typus wie die Heisenberg-Paulischen.

Die Wellengleichung für ein Elektron lautet

$$D\psi = H\psi, \tag{1}$$

wobei

$$D = \frac{\hbar}{i}\alpha^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} + \alpha^0 mc \tag{2}$$

den Diracschen Operator und

$$H = \frac{e}{c}\alpha^\mu \varphi_\mu \tag{3}$$

die vom Strahlungspotential φ_μ abhängige Wechselwirkungsenergie darstellt[1]).

Für zwei Elektronen, die mit I bzw. II numeriert werden mögen, hat man nun nach Dirac das Gleichungssystem

$$\left.\begin{aligned}[D(\mathrm{I}) - H(\mathrm{I})]\ \psi(\mathrm{I},\mathrm{II}) &= 0,\\ [D(\mathrm{II}) - H(\mathrm{II})]\ \psi(\mathrm{I},\mathrm{II}) &= 0\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

aufzustellen und für beliebige Strahlungsfelder zu lösen. In dem von ihm behandelten eindimensionalen Fall setzt er nun, allerdings bei Vernachlässigung der relativistischen Effekte,

$$x^{4\,\mathrm{I}} = x^{4\,\mathrm{II}} = x^4. \tag{5}$$

Setzt man dann weiter

$$\left.\begin{aligned}D &= [D(\mathrm{I}) + D(\mathrm{II})]_{x^{4\,\mathrm{I}} = x^{4\,\mathrm{II}}},\\ H &= [H(\mathrm{I}) + H(\mathrm{II})]_{x^{4\,\mathrm{I}} = x^{4\,\mathrm{II}}},\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

so leitet man aus (4) die Gleichung

$$[D - H]\,\psi(\mathrm{I},\mathrm{II}) = 0 \tag{7}$$

ab, wobei die Funktion $\psi(\mathrm{I},\mathrm{II})$ jetzt von den Strahlungsvariablen, von den Raumkoordinaten der beiden Elektronen und von der „Zeit" x^4 abhängt. Freilich ist die so gewonnene Gleichung (7) mit dem ursprünglichen Gleichungssystem (4) *nicht* äquivalent. Es ist aber bekanntlich möglich[2]), durch Quantelung der Materiewellen diese Gleichung (7) in eine andere umzuwandeln, in der alle Größen nur von *einem* vierdimensionalen Kontinuum (x^1, x^2, x^3, x^4) abhängen. Von diesem Standpunkt dürfte der Ansatz (5),

---

[1]) Es muß zwischen kovarianten und kontravarianten Komponenten unterschieden werden. Es wird $x^4 = -ct$, $\alpha^4 = 1$ gesetzt; $\alpha^{\bar\mu}$ ($\bar\mu = 1, 2, 3$) und α^0 bilden ein System Diracscher Matrizen.

[2]) Vgl. z. B. W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. S. 109 ff. 1930.

d. h. die Reduktion der ursprünglichen Diracschen Gleichungen (4) auf Gleichung (7) auch bei strenger Berücksichtigung der Relativitätsforderung unbedenklich erscheinen. Wir betrachten also Gleichung (7) als die Grundgleichung der Diracschen Theorie.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß aus jeder Lösung ψ der Diracschen Gleichung (7) eine Lösung q der Grundgleichung der Heisenberg-Paulischen Theorie gebildet werden kann. Trotz der Verschiedenheit der Ausgangspunkte sind also beide Theorien formal äquivalent.

§ 1. Quantelung der Hohlraumstrahlung nach der Fermischen Methode. Unsere erste Aufgabe besteht darin, den Operator H als Funktion der Strahlungsvariablen auszudrücken. Infolge der Eichvarianz der Strahlungseigenschaften bietet bekanntlich die Quantelung dieser Variablen gewisse formale Schwierigkeiten. Die für unseren Zweck einfachste Weise, diese Schwierigkeiten zu umgehen, ist die Fermische Quantelungsmethode[1]).

Wir gehen aus von der Lagrangeschen Dichtefunktion

$$L = -\tfrac{1}{2}\varphi_{\mu,\nu}\varphi^{\mu,\nu}, \tag{8}$$

wobei die Bezeichnung

$$A_{,\nu} = \frac{\partial A}{\partial x^{\nu}}$$

benutzt ist. Die zu den Variablen φ_μ konjugierten Impulse sind demnach

$$P^{\mu} = -\varphi^{\mu,4} = +\varphi^{\mu}{}_{,4} \tag{9}$$

und folglich die Hamiltonsche Dichtefunktion

$$H_S = \tfrac{1}{2}\{P^{\mu}P_{\mu} + \varphi_{\mu,\bar{\nu}}\varphi^{\mu,\bar{\nu}}\}, \tag{10}$$

wobei über dem gestrichenen Index $\bar{\nu}$ von 1 bis 3 summiert wird. Die zugehörigen Feldgleichungen lauten einfach

$$\varphi_{\mu,}{}^{\nu}{}_{,\nu} = 0, \text{ d. h. } \Box\varphi_{\mu} = 0. \tag{11}$$

Damit sie mit den Maxwellschen Gleichungen im Vakuum äquivalent sind, muß man noch die Zusatzbedingung

$$\varphi_{,\mu}{}^{\mu} = 0 \tag{12}$$

ansetzen. In bekannter Weise ist diese Nebenbedingung nicht als q-Zahlrelation zu verstehen; sie trifft vielmehr eine Auswahl aus der Mannigfaltigkeit aller Lösungen der Wellengleichung, sei es der Diracschen Gleichung (7) oder der Heisenberg-Paulischen Grundgleichung. Überdies ist noch die Nebenbedingung ähnlicher Art

$$\varphi_{,\mu}{}^{\mu}{}_{,4} = 0 \tag{13}$$

notwendig.

[1]) E. Fermi, Rend. Lincei **9**, 881, 1929.

Schließlich lauten die kanonischen Vertauschungsrelationen:

$$[P^\nu(\mathfrak{r}),\ \varphi_\mu(\mathfrak{r}')] = -\frac{\hbar c}{i}\delta^\nu_\mu\,\delta(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'). \tag{14}$$

§ 2. Fourierzerlegung des Strahlungsfeldes. Wir wollen nun als Variable die Amplituden der fortlaufenden harmonischen Wellen mit zyklischer Randbedingung

$$u_r = \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{-\frac{i}{L}k_\nu^{(r)}x^\nu} \tag{15}$$

einführen; der Vierervektor $k_\nu^{(r)}$ besteht aus den Komponenten des Fortpflanzungsvektors $\mathfrak{k}^{(r)}$ und

$$k_4^{(r)} = |\mathfrak{k}^{(r)}| = \nu_r\frac{L}{c}, \tag{16}$$

wenn ν_r die mit 2π multiplizierte Frequenz bezeichnet; mit dem Impulsenergievektor $p_\nu^{(r)}$ der zugehörigen Lichtquanten steht $k_\nu^{(r)}$ in der Beziehung

$$p_\nu^{(r)} = \hbar\frac{k_\nu^{(r)}}{L}, \tag{17}$$

so daß (15) sich schreiben läßt:

$$u_r = \frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{-\frac{i}{\hbar}p_\nu^{(r)}x^\nu}. \tag{18}$$

Bekanntlich gibt es für jede Frequenz zwei transversale Wellen mit den Polarisationsrichtungen $\mathfrak{e}^{(r)1}$, $\mathfrak{e}^{(r)2}$, ferner zwei „Gespensterwellen", eine longitudinale und eine skalare. Demgemäß setzen wir

$$\varphi_\nu = \sum_r D_\nu^{(r)\varrho}(a_\varrho^{(r)}u_r + a_\varrho^{(r)\dagger}u_r^*), \tag{19}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}(D_\nu^{(r)\varrho}) &= \begin{pmatrix}\mathfrak{e}_1^{(r)1} & \mathfrak{e}_1^{(r)2} & \mathfrak{k}_1^{(r)} & 0\\ \mathfrak{e}_2^{(r)1} & \mathfrak{e}_2^{(r)2} & \mathfrak{k}_2^{(r)} & 0\\ \mathfrak{e}_3^{(r)1} & \mathfrak{e}_3^{(r)2} & \mathfrak{k}_3^{(r)} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\\ \mathfrak{k}^{(r)} &= \left(\frac{\mathfrak{k}^{(r)}}{|\mathfrak{k}^{(r)}|}\right).\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Nach (9), (17) und (16) lauten die konjugierten Impulse

$$P^\mu = -\frac{i}{c}\sum_r D^{(r)\mu\varrho}\,\nu_r(a_\varrho^{(r)}u_r - a_\varrho^{(r)\dagger}u_r^*), \tag{21}$$

sodann nach (10) die Hamiltonfunktion

$$\bar{H}_s = \sum_r\frac{\nu_r^2}{c^2}(a_\varrho^{(r)}a^{(r)\varrho\dagger} + a_\varrho^{(r)\dagger}a^{(r)\varrho}). \tag{22}$$

Die Nebenbedingungen (12) und (13) nehmen die Form

$$a_3^{(r)} = a_4^{(r)}, \qquad a_3^{(r)\dagger} = a_4^{(r)\dagger} \tag{23}$$

an. Die Vertauschungsrelationen (14) ergeben schließlich

$$\left.\begin{aligned}[a_\varrho^{(r)},\ a_{\varrho'}^{(r')}] = [a_\varrho^{(r)\dagger},\ a_{\varrho'}^{(r')\dagger}] &= 0,\\ [a_\varrho^{(r)\dagger},\ a_{\varrho'}^{(r')}] &= \frac{\hbar c^2}{2\nu_r}\delta_{\varrho\varrho'}\delta_{rr'}.\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

(Beachte, daß $\delta_{44} = -1$ ist!)

In üblicher Weise können wir also setzen:

$$\left.\begin{aligned}a_{\bar\varrho}^{(r)} &= \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\nu_r}}\, N_{r,\bar\varrho}^{1/2}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\Theta_{r,\bar\varrho}},\\ a_{\bar\varrho}^{(r)\dagger} &= \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\nu_r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\Theta_{r,\bar\varrho}} N_{r,\bar\varrho}^{1/2},\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

und

$$\left.\begin{aligned}a_4^{(r)} &= \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\nu_r}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\Theta_{r,4}} N_{r,4}^{1/2},\\ a_4^{(r)\dagger} &= \sqrt{\frac{\hbar c^2}{2\nu_r}}\, N_{r,4}^{1/2}\, e^{\frac{i}{\hbar}\Theta_{r,4}}.\end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Durch Einsetzen in (22) erhält man, bis auf die Nullpunktsenergie,

$$\overline{H}_S = \sum_r \hbar\nu_r \{N_{r,1} + N_{r,2} + N_{r,3} - N_{r,4}\}. \tag{27}$$

Die Nebenbedingungen (23) besagen somit, daß die Gespensterwellen zur Strahlungsenergie nichts beitragen und daß alle Wahrscheinlichkeitsamplituden von der Anzahl von Gespensterlichtquanten unabhängig sind.

§ 3. Die Wechselwirkungsenergie zwischen Strahlung und Materie. Wir wollen jetzt den Ausdruck (3) der Wechselwirkungsenergie als Funktion der Operatoren $a_\varrho^{(r)}$, $a_\varrho^{(r)\dagger}$ näher betrachten und eine später zu benutzende Eigenschaft desselben ableiten. Setzt man (19) in (3) ein, und beachtet man (15), (16), (17), so kann man H in der Gestalt

$$H = \sum_r \left[H_r^-\, e^{-\frac{i}{\hbar c}(\hbar\nu_r)x^4} + H_r^+\, e^{+\frac{i}{\hbar c}(\hbar\nu_r)x^4}\right] \tag{28}$$

schreiben, wobei H_r^- die $a_\varrho^{(r)}$, H_r^+ die $a_\varrho^{(r)\dagger}$ linear enthält.

Nun ist aber allgemein, nach (25), (26), (27)

$$\left.\begin{aligned}a_\varrho^{(r)}\, e^{-\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4} &= e^{-\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4}\, e^{+\frac{i}{\hbar c}(\hbar\nu_r)x^4}\, a_\varrho^{(r)},\\ a_\varrho^{(r)\dagger}\, e^{-\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4} &= e^{-\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4}\, e^{-\frac{i}{\hbar c}(\hbar\nu_r)x^4}\, a_\varrho^{(r)\dagger},\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

und infolgedessen

$$e^{\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4} H\, e^{-\frac{i}{\hbar c}\overline{H}_S x^4} = \sum_r (H_r^- + H_r^+). \tag{30}$$

Diese Gleichung wird uns bald nützlich sein.

§ 4. Formale Äquivalenz der beiden Theorien. Wir sind jetzt imstande, folgenden Satz ohne weiteres zu beweisen:

Ist ψ eine Lösung der Diracschen Gleichung (7), so ist

$$\varphi = e^{\frac{i}{\hbar c}\bar{H}_S x^4}\psi \tag{31}$$

eine Lösung der Heisenberg-Paulischen Wellengleichung.

Nach (2) und (6) haben wir zunächst

$$D\varphi = \frac{\overline{H}_S}{c}\varphi + e^{\frac{i}{\hbar c}\bar{H}_S x^4} D\psi;$$

unter Benutzung von (7) und (31) kann man schreiben:

$$D\varphi = \frac{\overline{H}_S}{c}\varphi + e^{\frac{i}{\hbar c}\bar{H}_S x^4} H e^{-\frac{i}{\hbar c}\bar{H}_S x^4}\varphi,$$

und schließlich nach (30)

$$D\varphi = \frac{\overline{H}_S}{c}\varphi + \sum_r (H_r^- + H_r^+)\varphi; \tag{32}$$

diese letzte Gleichung ist tatsächlich nichts anderes als die Wellengleichung von Heisenberg und Pauli.

Da ferner die Nebenbedingungen (12), (13) in beiden Theorien dieselben sind, ist die formale Identität derselben restlos bewiesen.

Auf der logischen Möglichkeit, durch Zurückgreifen auf die mit Gleichung (7) nicht äquivalenten Gleichungen (4) einen von dem Heisenberg-Paulischen abweichenden Formalismus zu erhalten, dürfte nach dem in der Einleitung Gesagten kein größeres Gewicht zu legen sein. Es steht jedenfalls fest, daß die Heisenberg-Paulische Theorie eine alle Invarianzforderungen konsequent erfüllende Durchführung des Diracschen Programms darstellt. Dieses Resultat dürfte also die Dirac als Ausgangspunkt dienende Auffassung widerlegen, daß die Vorschrift, nur singularitätenfreie Strahlungsfelder einzuführen, zur völligen Vermeidung der mit der Existenz von Singularitäten der elektromagnetischen Felder verknüpften Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik genüge.

Ich danke herzlichst Dirac und Heisenberg für freundliche und anregende Gespräche bei der Kopenhagener Konferenz zu Ostern, und ganz besonders N. Bohr für viele klärende Diskussionen über die aktuellen Probleme der Quantentheorie.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, 26. April 1932.

Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen.
II. Ultramikroskopische Diffusionsbefunde.

Von **Ernst Rexer** in Halle (Saale).

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1932.)

Die ultramikroskopische Verfolgung der Na-Einwanderung in NaCl-Kristalle in hoher Temperatur ergibt, daß die Diffusion längs innerer Spalten und Kristallbaufehler im atomdispersen Zustand erfolgt. Die bei der Abkühlung stattfindende Ausscheidung von Na-Ultramikronen wird zur Sichtbarmachung des ultramikroskopischen Spaltengefüges der Kristalle benutzt, und deren Beeinflussung durch Wärmebehandlung und plastische Verformung festgestellt. Auf Grund der gefundenen Zusammenhänge zwischen Gleitebenenbildung und Kristallbaufehlern wird gezeigt, daß der bisher unbekannte Verformungsmechanismus des NaCl für Druck senkrecht zur Oktaederebene in einer Gleitung längs Würfelebenen besteht. — Versuche an anderen Alkalihalogeniden zeigen grundsätzlich die gleichen ultramikroskopischen Erscheinungen; Benutzung verschiedener Alkali- und Erdalkalimetalle liefert auch hinsichtlich der Spektralverteilung stets die Färbungen des dem Kation des Salzes entsprechenden Metalles.

1. Einleitung.

Wie Siedentopf erstmalig feststellte[1]), ist die Färbung mit Natrium additiv gefärbter (schwach getemperter) NaCl-Kristalle wesentlich auf einzelne färbende Teilchen, vermutlich Na-Ultramikronen, zurückzuführen. Die Anordnung der Teilchen ist bei ihm sehr unregelmäßig, ebenso wie ihre Farbe; charakteristisch ist die kettenförmige Aufeinanderfolge längs irgendwelcher beliebiger oder auch orientierter Spalten und Risse. Die im I. Teil dieser Arbeit[2]) durch *makroskopische* Ergebnisse, z. B. bei verschiedener Wärmebehandlung, nachgewiesene Strukturempfindlichkeit der Na-Eindiffusion wird im vorliegenden II. Teil auch an den *ultramikroskopischen* Befunden gezeigt und außerdem an der plastischen Verformung der Kristalle untersucht. Der Vorgang des Eindiffundierens von Natrium wird in höherer Temperatur genauer verfolgt und endlich auch die Abhängigkeit der Ultramikronenverteilung von nachträglicher Wärmebehandlung beobachtet.

2. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden am gleichen Kristallmaterial angestellt, das bereits im I. Teil dieser Arbeit benutzt wurde. Bezüglich der chemischen,

[1]) H. Siedentopf, Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 268, 1905; Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

[2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931.

mechanischen und optischen Kennzeichnung der geprüften Kristallarten darf daher auf die dortigen Angaben verwiesen werden.

Die gefärbten Kristallplättchen wurden im allgemeinen nach der früher beschriebenen Methode erhalten. Für die Untersuchungen über den Einfluß der Verformung auf die Ultramikronenanordnung wurde der Kristall zentrisch angebohrt, ein kleiner Bruchteil dieser Höhlung mit Natrium gefüllt und der Rest mit NaCl-Pulver zugestopft[1]).

Sämtliche Beobachtungen wurden mit einem Spaltultramikroskop bei 107facher Vergrößerung vorgenommen, um die benutzten unverkitteten Linsensysteme bei den Hochtemperaturversuchen nicht durch allzu große Annäherung an das Objekt ($T \leqq 700^0$ C) in Gefahr zu bringen (Temperatur der Frontlinse etwa 200^0 C). Für die Untersuchung gefärbter Platten in höherer Temperatur ruhte der Kristall auf einem Platinblech, das durch ein Mikrogebläse auf die gewünschte Temperatur gebracht werden konnte. Die Temperaturbestimmung wurde mittels eines am Objekt selbst angebrachten Thermoelementes vorgenommen, wobei Lötstelle und Tyndallkegel möglichst nahe beieinander lagen.

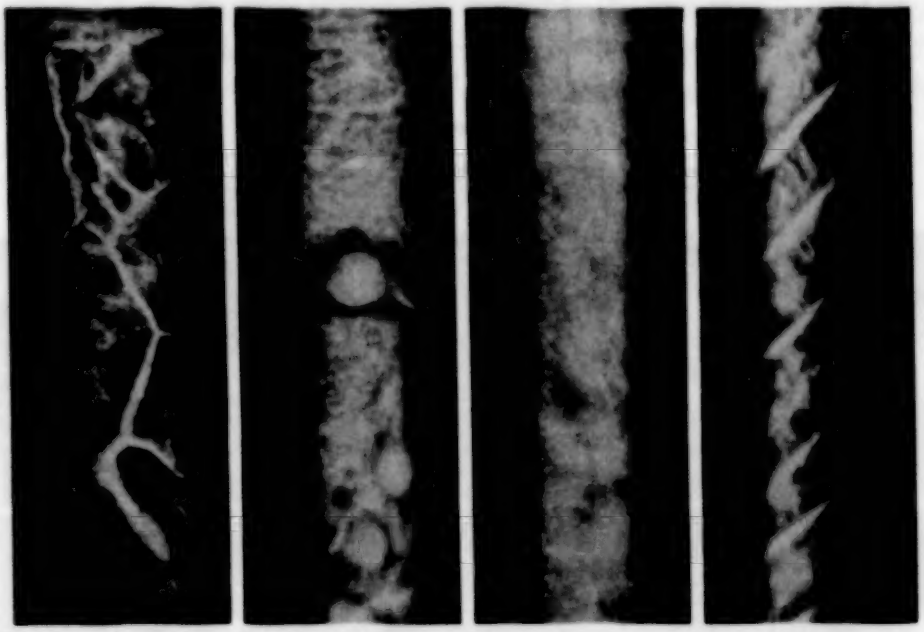
Die Beobachtung der Diffusion in höherer Temperatur erfolgte mittels der gleichen Anordnung. Zwei kleine NaCl-Platten ($2 \times 6 \times 1{,}5\,\text{mm}^3$), von denen die eine mit einer kleinen Höhlung für das Natrium versehen war, wurden hierzu schmalseitig aneinandergedrückt und dieses Aggregat zur Diffusion auf höhere Temperatur gebracht.

3. Einfluß des Kristallmaterials.

Den zwischen den verschiedenen NaCl-Arten nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gefundenen makroskopischen Diffusions- und Farbunterschieden entsprechen solche auch bei ultramikroskopischer Beobachtung. Fig. 1 gibt das charakteristische Bild der Tyndallkegel von vier verschiedenen ungetemperten Kristallen wieder, die unter übereinstimmenden Diffusionsbedingungen gefärbt wurden: Material von Heilbronn (Nr. 8), Fig. 1a; Bachmut (Nr. 11), Fig. 1b; Wieliczka (Nr. 2), Fig. 1c; Schmelzfluß (de Haen Nr. 186) (S 1), Fig. 1d. Das abgebildete Kristallvolumen ist in allen Fällen von der Größe $0{,}7 \times 0{,}1 \times 0{,}03\,\text{mm}^3$. Während bei Nr. 8 fast ausschließlich gelbe, sehr große Ultramikronen bei grober Spaltenstruktur vorkommen, findet man bei Nr. 11 und 2 sehr viel kleinere Ultramikronen aller verschiedenen Farben, rötlich, grün, gelb, blau und wesentlich feinere Spaltenstruktur. Bei dem synthetischen

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932, § 2.

Kristall S 1 findet man ebenfalls kleine Ultramikronen mit blaugrüner Farbe von sehr heller Tönung. Die deutlich orientierte Spaltenstruktur bei Fig. 1 d dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Kristall nach der Herstellung relativ schnell abgekühlt worden ist. Die dabei auftretenden inneren Spannungen geben zu Gleitebenenbildung längs Dodekaederebenen Anlaß, so daß parallel zu diesen Ebenen orientierte Spalten zu erkennen



a b c d

Fig. 1. Tyndallkegel
mit Natrium additiv gefärbter, ungetemperter NaCl-Kristalle verschiedener Herkunft:
a) Heilbronn (Nr. 8). b) Bachmut (Nr. 11). c) Wieliczka (Nr. 2).
d) Schmelzfluß (de Haen 186, S 1).

sind. Ähnliche Wahrnehmungen wie in Fig. 1 a bis c sind auch an weiteren Kristallarten natürlicher Herkunft gemacht worden.

4. Einfluß der Wärmevergangenheit.

Systematische Beobachtungen an Kristallen mit je 12 Stunden Wärmevergangenheit bei 400, 500, 600, 630, 660, 700, 740 und 780° C ergaben nach Abkühlung auf Zimmertemperatur, daß die unregelmäßige Ultramikronenanordnung von etwa 600° C an ziemlich stetig in eine gleichmäßigere übergeht. Wegen der erheblich stärkeren und rascheren Veränderung der oberflächennahen Kristallteile durch die Temperung[1]) sind dafür nur Beobachtungen an vergleichbaren Kristallgebieten heranzuziehen.

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932.

Die Anordnung und Farbe der Ultramikronen stimmt bis zu etwa 600° C-Temperung praktisch mit der des ungetemperten Materials überein. Bei Nr. 8 z. B. findet man überwiegend gelbe Ultramikronen, vereinzelt jedoch alle möglichen Teilchenfarben. Bei Beobachtung mit zunehmender

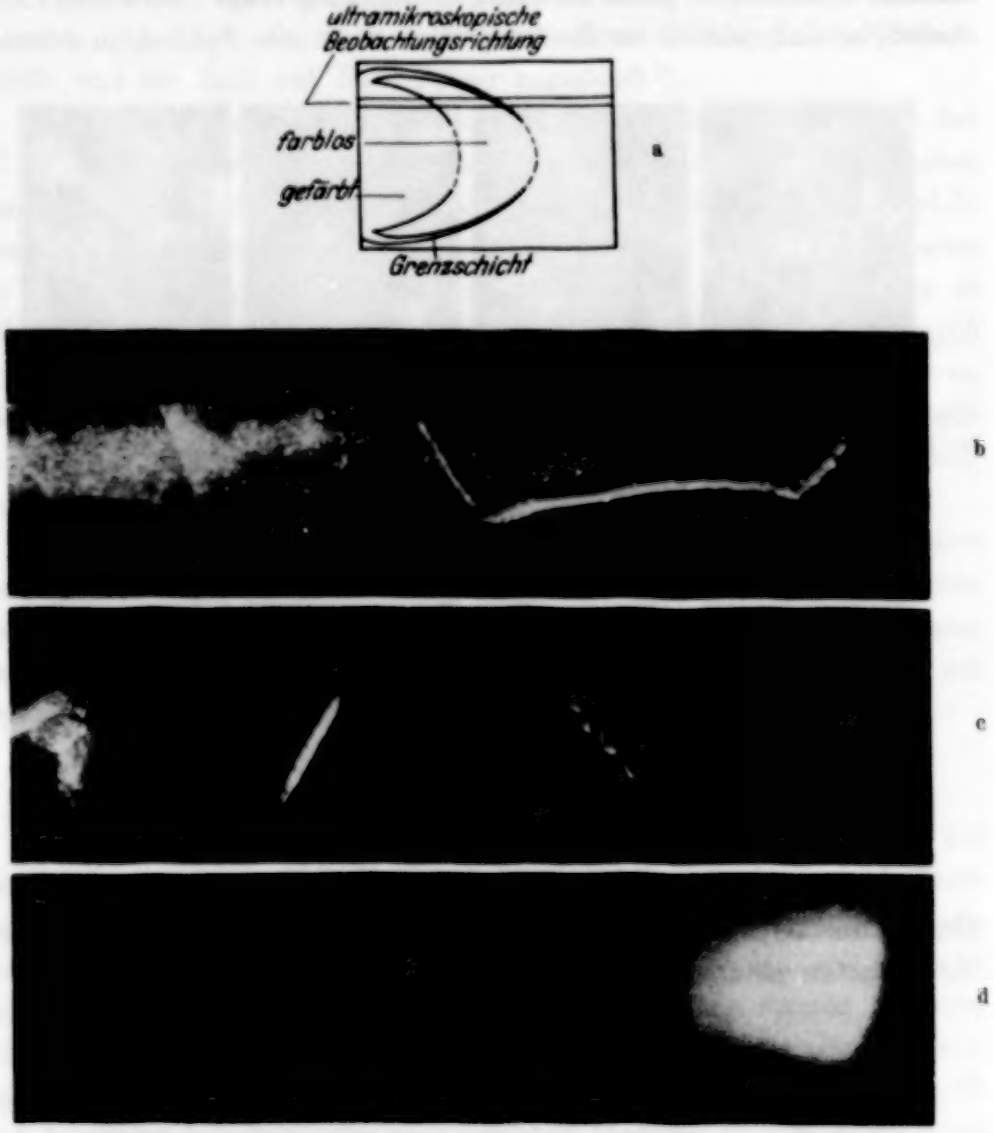


Fig. 2. Aussehen der Tyndallkegel eines ungetempert gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8) in verschiedener Entfernung von der Eindringstelle.
a) Schematisches Bild des gefärbten Kristalles. b) Im Innern der sichtbaren Färbung.
c) Am Ende der sichtbaren Färbung. d) In der Grenzschicht.

Entfernung von der Eindringstelle des Natriums (Fig. 2a) wird die allgemeine Besetzungsdichte mit Ausnahme der Spalten geringer (Fig. 2b). Gegen das Ende der sichtbaren Färbung sind nur noch Spalten mit wenigen dazwischen liegenden Ultramikronen zu erkennen (Fig. 2c). Das ungefärbte

Gebiet erscheint optisch leer, die rote Grenzschicht dagegen zeigt kaum noch auflösbare Ultramikronen (Fig. 2d), wobei zu erkennen ist, daß das Auftreten der rötlichen Teilchenfarbe mit durchaus gleichmäßiger Verteilung der Ultramikronen verbunden ist. Auf der der natürlichen Kristalloberfläche zugewendeten Seite ist die rote Grenzschicht scharf begrenzt, nach innen dagegen nimmt die Ultramikronendichte stetig ab.

Mit zunehmender Temperatur der Wärmebehandlung, $T \gtrless 600^0$ C, verschwindet die Spaltenstruktur mehr und mehr und macht einer gleichmäßigeren Ultramikronenanordnung Platz. Die rote Grenzschicht fällt weg und die bisher undeutliche Grenze des zusammenhängend gefärbten

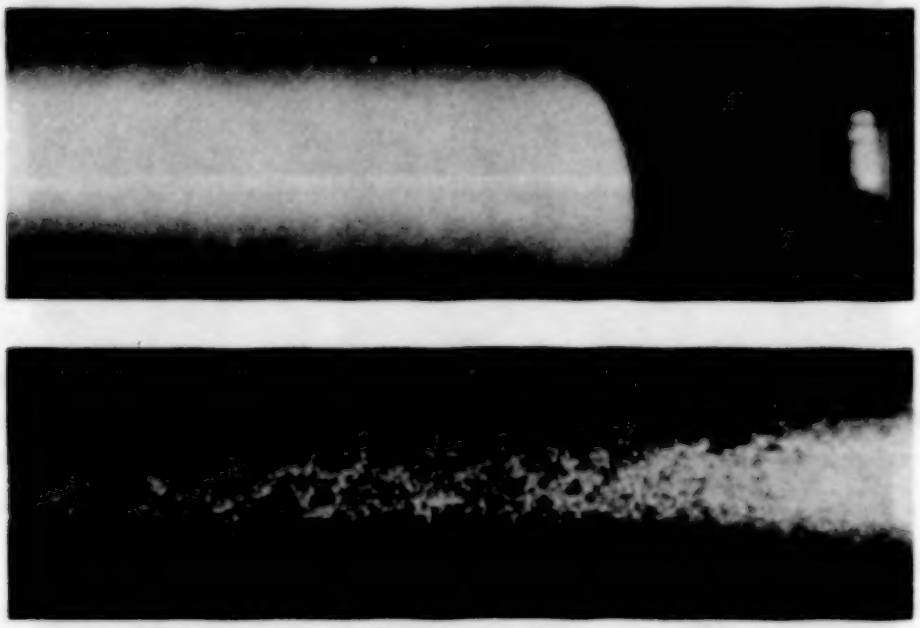


Fig. 3. Tyndallkegel von hochgetempert gefärbten NaCl-Kristallen (Nr. 8).
a) 107fache Vergrößerung. b) 250fache Vergrößerung.

Gebietes wird scharf und intensiver. Auch in hochgetemperten Kristallen kommen noch einzelne Spalten vor, von denen man annehmen wird, daß sie durch die Wärmebehandlung noch nicht völlig beseitigt werden konnten. Fig. 3a gibt den Tyndallkegel eines 12 Stunden bei 780° C getemperten Kristalls Nr. 8 wieder. Die rötlichen Ultramikronen sind kaum mehr auflösbar, die Grenze ist sehr scharf und bis zur natürlichen Begrenzungsfläche des Kristalls werden keine weiteren Ultramikronen beobachtet. Die Gleichmäßigkeit der Teilchenanordnung solcher Kristalle zeigt Fig. 3b, die etwa einer 250fachen Vergrößerung entspricht. Das Bild Fig. 3b ist für alle untersuchten Kristallarten in hochgetempertem Zustande charakteristisch;

individuelle Unterschiede können in diesem Zustand ultramikroskopisch nicht mehr festgestellt werden.

Bereits im I. Teil der Arbeit wurde hervorgehoben, daß es sich bei der Färbung von NaCl-Kristallen mit Na-Dampf um keinen Diffusionsvorgang in *reinem* Grundmaterial handelt. In der Tat zeigen die Kristalle bereits vor der Diffusion vereinzelte „natürliche" Ultramikronen, meist von weißer Farbe, deren allmähliche Abnahme durch Tempern oberhalb 400° C von Matthäi genauer verfolgt worden ist[1]). Nach der Färbung

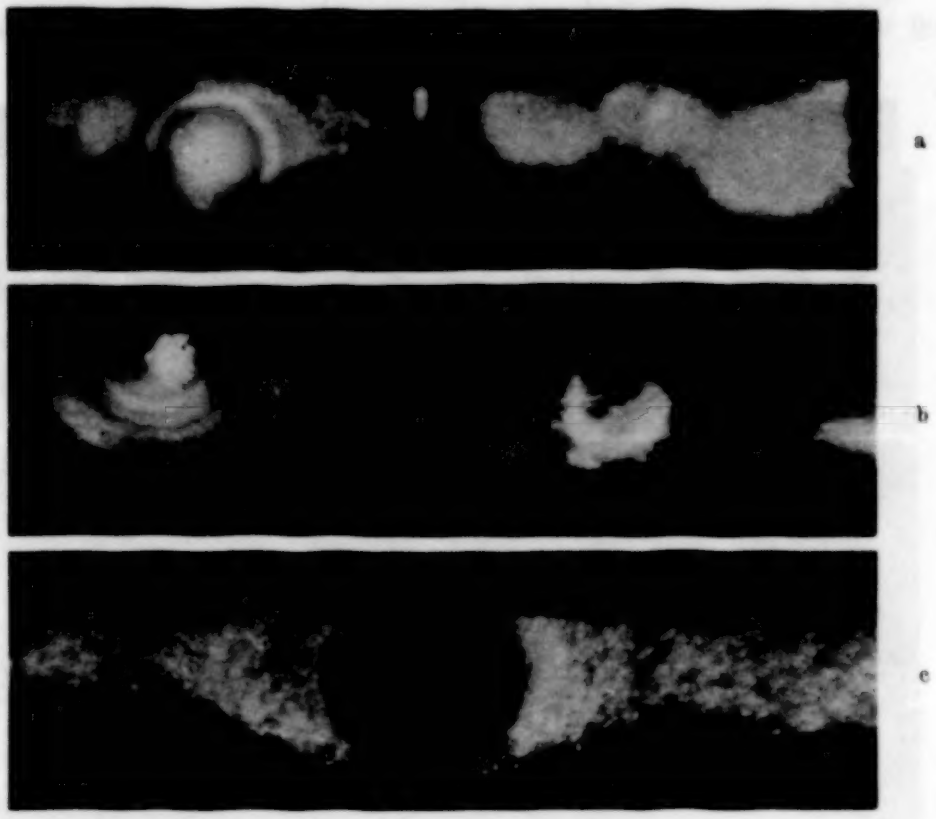


Fig. 4. Tyndallkegel von ungetempert oder schwach getempert gefärbten NaCl-Kristallen mit einzelnen weißen „natürlichen" Ultramikronen (Nr. 2 und 8).

schwach getemperter Kristalle mit Na-Dampf sind solche „weiße" Ultramikronen noch sichtbar und finden sich meist im Zentrum wolkenförmiger Ansammlungen von grünen oder gelbroten Na-Ultramikronen. Fig. 4a gibt ein derartiges weißes Ultramikron wieder (Kristall Nr. 2); die Na-Ultramikronen sind kugelsymmetrisch in verschiedenen Farben angeordnet, so daß auf dem Bild konzentrische farbige Ringe erscheinen[2]). Ein weiteres

[1]) R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931.
[2]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931.

Bild zeigt Fig. 4b, bei dem das zentrale Ultramikron durch ein kleines Bläschen gegeben ist; das Material war vor der Diffusion optisch vollkommen, das Bläschen wurde erst durch die Erwärmung sichtbar, als deutliches Kennzeichen einer örtlich vorhandenen Verunreinigung. Fig. 4c scheint ein zeitlich früheres Stadium darzustellen, bei dem das Natrium noch nicht bis zum zentralen Ultramikron vorgedrungen ist, oder die Wirkung einer anderen Ultramikronensubstanz. Offenbar liegt in allen Fällen eine beginnende Auflösung örtlich konzentrierter Beimengungen im umgebenden Kristallmaterial vor bzw. eine Reaktion mit demselben, von der das eindiffundierte Natrium eine Art Abbildung vom Charakter einer dreidimensionalen Liesegangschen Ringbildung liefert. Der Einfluß von Fremdstoffen auf den Fortschritt der Na-Diffusion im Kristallinneren wird hierdurch unmittelbar anschaulich gemacht.

5. Beobachtung des Diffusionsvorgangs in höherer Temperatur.

Die ultramikroskopische Verfolgung des Diffusionsvorganges im Temperaturbereich des Beginns merklichen Na-Eindringens (etwa 500 bis 600° C) ergibt an ungetempertem Material eine das Gesichtsfeld allmählich erfüllende rötlich-braune Färbung, ohne daß ein Tyndallkegel oder Ultramikronen zu beobachten wären. Das Natrium scheint demnach im atomaren Zustand einzuwandern, Ultramikronen treten erst während der Abkühlung auf.

Beim Diffusionsvorgang an hochgetempertem Material ist stets ein Tyndallkegel mit sehr feinen rötlichen Ultramikronen sichtbar, der bis zur scharfen Grenze des überhaupt eingedrungenen Natriums reicht. Das Natrium dringt jedenfalls auch hier atomar in den Kristall ein, doch wird durch das (chemisch) veränderte Kristallinnere bereits bei der Diffusionstemperatur sofortige Koagulation zu Ultramikronen bewirkt, so daß das Natrium erst weiterdringt, wenn dieser Vorgang (Reaktion, Adsorption) örtlich beendet ist. Die rötlichen Ultramikronen der hochgetemperten Kristalle sind in der Tat thermisch viel beständiger als die des ungetemperten Materials.

6. Einfluß von Erwärmung und Abkühlung.

Im Einklang mit den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnittes erweist sich die Geschwindigkeit nachträglicher Abkühlung bzw Erwärmung von wesentlichem Einfluß auf die Ultramikronenbildung. Der Einfluß

derartiger Versuchsbedingungen auf die makroskopische Färbung wurde bereits bei Savostianova erwähnt[1]).

Der *ungetempert* gefärbte gelbe Kristall Nr. 8 z. B. wird bei etwa 200° C rötlichviolett; Erhitzen auf 220 bis 250° C ergibt Blau bis Blauviolett, das bei etwa 280° C wieder in Rötlichviolett übergeht. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Teilchen immer mehr rot, bis schließlich bei 380 bis 400° C sämtliche Ultramikronen sowie der Tyndallkegel verschwinden. Erhitzt man einen Kristall bis zum völligen Verschwinden der Ultramikronen und schreckt darauf ab, so ist auch bei Zimmertemperatur der Kristall praktisch ohne Ultramikronen. Diesen sowie später zu berichtenden

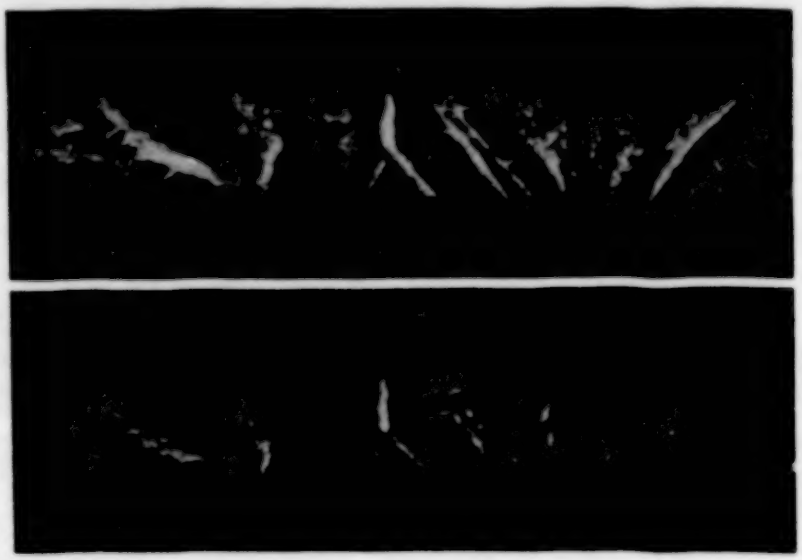


Fig. 5. Tyndallkegel eines ungetempert gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8).
a) Nach Eindiffusion. b) Nach Erwärmen auf etwa 400° C und Abschrecken.

optischen Versuchen nach ist das Natrium überwiegend atomar im Kristall „festgefroren". Durch nachfolgendes Erwärmen, „Anlassen", und eventuelles schnelles Abkühlen ist es möglich, dem Kristall alle möglichen Färbungen bzw. Dispersitätsgrade zu erteilen.

Die längs grober Spalten angeordneten Na-Teilchen verschwinden beim Erhitzen zuletzt und werden beim Abkühlen zuerst gebildet. Fig. 5a zeigt einen ungetempert gefärbten Kristall Nr. 8, der in Fig. 5b nach kurzem „Anlassen" abgeschreckt wurde. Hier sind praktisch nur die auch im ersten Bild vorhandenen Spalten besetzt. In der Fig. 6 ist eine weitere

[1]) M. Savostianova, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930; vgl. ferner die ultramikroskopischen Angaben bei H. Siedentopf, a. a. O.

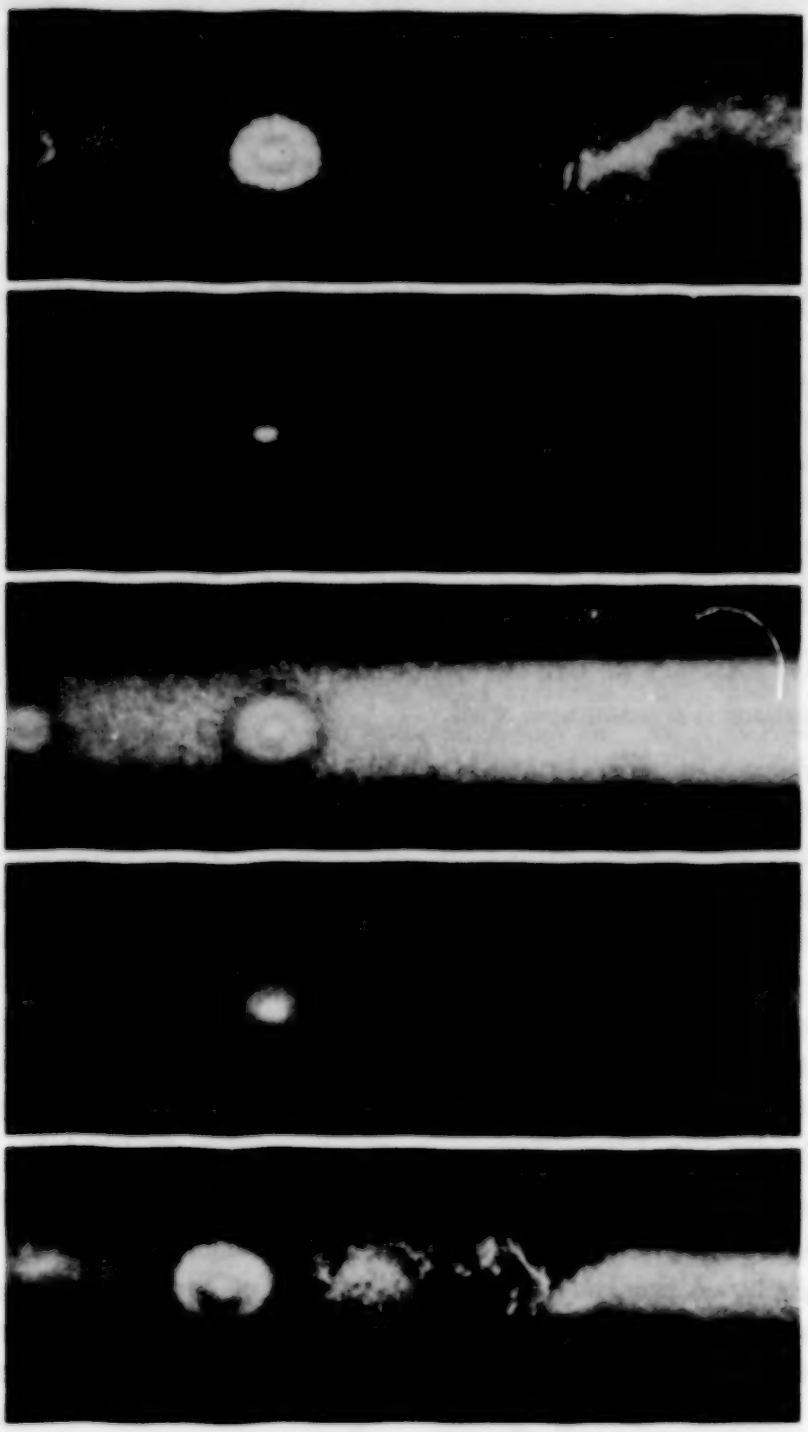


Fig. 6. Tyndallkegel eines ungetempert gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8).

a) Nach Eindiffusion und normaler Abkühlung.
b) Nach Erwärmen auf 450° C und Abschrecken.
c) Nach „Anlassen" und Abschrecken.
d) Nach weiterem Erhitzen auf etwa 400° C und Abschrecken.
e) Nach Erhitzen auf etwa 700° C und Abschrecken.

Serie verschieden erhitzter ungetemperter Kristalle (Nr. 11) wiedergegeben. Fig. 6a zeigt den Kristall direkt nach der Färbung; dieses Material enthält ebenso wie Nr. 2 bevorzugt weiße Ultramikronen und nach der Na-Diffusion die damit zusammenhängende Ringstruktur. Bei Fig. 6b war der Kristall auf etwa 450° C bis zum völligen Verschwinden der Na-Ultramikronen erhitzt und danach abgeschreckt worden. Nach „Anlassen" auf etwa 330° C und darauffolgendem Abschrecken wurde Fig. 6c erhalten. Bei Fig. 6d wurde der Kristall wieder auf etwa 400° C erhitzt und abgeschreckt, wobei die Vorzugsstellung der um die ursprünglich weißen Ultramikronen gelegenen Gebiete wieder deutlich in Erscheinung zu treten beginnt. Fig. 6e endlich zeigt den auf etwa 700° C erhitzten und relativ schnell abgekühlten Kristall. Die letzte Behandlung war gewählt, um an die bei den meisten Färbungsversuchen benutzten Abkühlungsbedingungen heranzukommen, und das Bild zeigt, verglichen mit Fig. 6a, daß weitgehende Reproduktion der Abkühlungsbedingungen zu annähernd gleicher Ultramikronenverteilung führt. Die durch die Na-Ultramikronen angezeigten Kristallbaufehler sind demnach jedenfalls als ortsfest anzusehen, solange keine stärkere Temperbeeinflussung vorgenommen wird.

Erhitzt man einen *hochgetempert* gefärbten Kristall, so ändert er seine Farbe bis etwa 400° C praktisch nicht, die Ultramikronen und der Tyndallkegel sind vollkommen sichtbar und unverändert. Je nach dem Tempergrad fängt bei etwa 450° C eine langsame Abnahme der roten Ultramikronen an, wobei es sich stets um solche handelt, die in der Nähe der Na-Eindringfläche gelegen sind. Tyndallkegel und Ultramikronen in der Nähe der scharfen Grenze sind bis mindestens 600° C gut sichtbar. Teilweise scheinen die Ultramikronen bei diesen Temperaturen und längerem Erhitzen an Intensität abzunehmen, doch schreitet dieser Prozeß hierbei viel langsamer fort, als der von Ultramikronen in ungetempertem Material bei 400° C.

Das erwähnte Verschwinden der Ultramikronen bei etwa 600° C rührt her von dem Herausdampfen des Natriums aus dem Kristall. Es ist von Wichtigkeit, wie seinerzeit schon erwähnt, daß dieser Prozeß vorzugsweise auf dem Wege der Eindiffusion erfolgt[1]). Die scharfe Grenze des ursprünglichen Na-Vordringens verändert sich während derselben Zeiten praktisch nicht. Die Entfärbung getempert gefärbter Kristalle erfolgt dementsprechend erst bei viel höheren Temperaturen und längeren Zeiten als bei ungetempert gefärbten Kristallen.

---

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **32**, 215, 1931.

7. Diffusion verschiedener Metalle in NaCl *und andere Alkalihalogenide.*

Wie früher festgestellt wurde, ergeben die verschiedensten Metalle (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba) bei der „Diffusion" in NaCl makroskopisch dieselben Färbungen[1]), so daß für das färbende Agens auch in allen diesen Fällen Natrium anzunehmen ist. Der Mechanismus dieser „Diffusion" wurde erklärt durch eine Reaktion des Fremdmetalls mit dem NaCl, bei der das entstehende Natrium die Diffusion übernimmt. Betrachtungen über die bei solchen Reaktionen frei werdenden Energiebeträge stützten diese Auffassung gut. Die ultramikroskopischen Bilder derartiger mit verschiedenen Metallen gefärbter NaCl-Kristalle unterscheiden sich praktisch nicht, was als weiterer Beleg für die obige Auffassung anzusehen ist. Schließlich sei noch erwähnt, daß die lichtelektrisch-photometrische Ausmessung der Spektralverteilung *aller* dieser Färbungen mit jenen von Na in NaCl genau übereinstimmt[2]). Die Gleichheit der Absorptionsbande der Na-Färbung z. B. mit jener der mit den *zwei*wertigen Metallen Sr oder Ba in NaCl erhaltenen Färbungen dürfte endgültig entscheiden, daß eine Einlagerung dieser Metallatome in das NaCl-Gitter unter restloser Angleichung an die Na-Absorption[3]) nicht mehr in Betracht zu ziehen ist. An KCl-Kristallen wurden analoge Verhältnisse festgestellt.

Die Diffusion von K in KCl und KBr liefert ultramikroskopisch nur teilweise auflösbare Färbungen, deren Eigenschaften im übrigen mit den bei NaCl erhaltenen übereinstimmen. Ähnliche Befunde zeigten sich bei der Diffusion von Ca (und Ba) in CaF_2. Es dürfte daraufhin gerechtfertigt sein, die am Beispiel des NaCl in der vorliegenden Arbeit genauer untersuchten Verhältnisse für alle ähnlich gebauten Kristalle anzunehmen.

8. Einfluß der Verformung auf die Färbung und Färbbarkeit.

Die plastische Verformung von NaCl-Würfelspaltstäbchen bei Zimmertemperatur für Zug oder Druck senkrecht zur Würfelfläche erfolgt durch Gleitung längs Dodekaederflächen. Nach den Ergebnissen an subtraktiven Färbungen gehen dabei die Gleitebenen durch Kristallbaufehler hindurch[4]), was kürzlich durch Versuche von Schröder an der *atomdispersen* Ultravioletttfärbung verformter NaCl-Kristalle auch quantitativ verfolgt worden

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **70**, 159, 1931.

[2]) An dem Beispiel der Diffusion von Na in KBr ist dies bereits von Z. Gyulai (ZS. f. Phys. **37**, 889, 1926) gezeigt worden.

[3]) E. Mollwo, Göttinger Nachrichten 1931, Math.-naturw. Kl. S. 97.

[4]) A. Smekal, Wiener Anz. 1927, S. 22, 46; Como Kongr. Akt. 1928, Bd. I, S. 181.

ist[1]). Die offensichtliche Einlagerung der Na-*Ultramikronen* in Kristallbaufehler ließ erwarten, daß auch hier ein Verformungseinfluß zu beobachten sein würde.

a) Einfluß der Verformung auf die Färbung. Ein Einfluß der Verformung auf ungetempert gefärbte Kristalle ist schon makroskopisch festzustellen, indem z. B. die (durch Ultramikronen bedingte) gelbe Farbe in Grünlichbraun umschlägt.

Fig. 7a und 7b zeigen typische Bilder ungetempert gefärbter NaCl-Kristalle (Nr. 2 und 8) mit nachfolgender Verformung; bei Fig. 7a ist praktisch einscharige Gleitung durch relativ schwache Druckverformung zu sehen, in Fig. 7b zweischarige Gleitung durch stärkere Verformung. Die

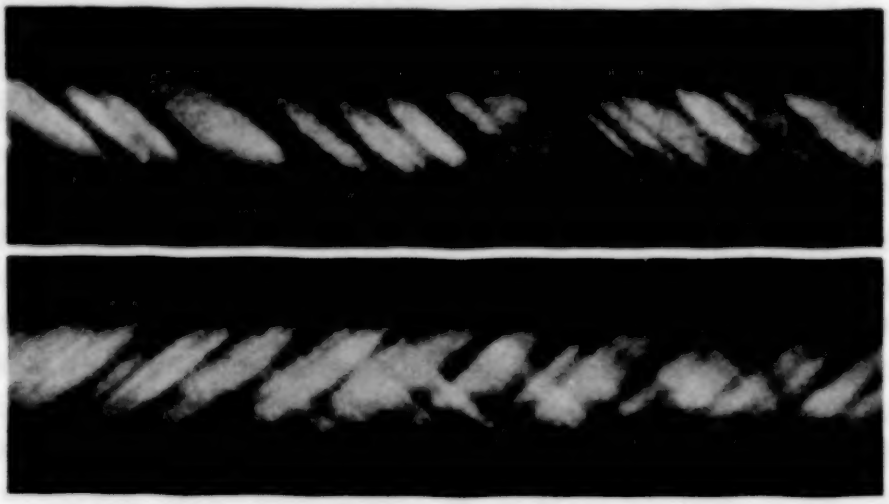


Fig. 7. Tyndallkegel
von ungetempert gefärbten und danach plastisch verformten NaCl-Kristallen (Nr. 8).
a) Schwache Verformung. b) Starke Verformung.

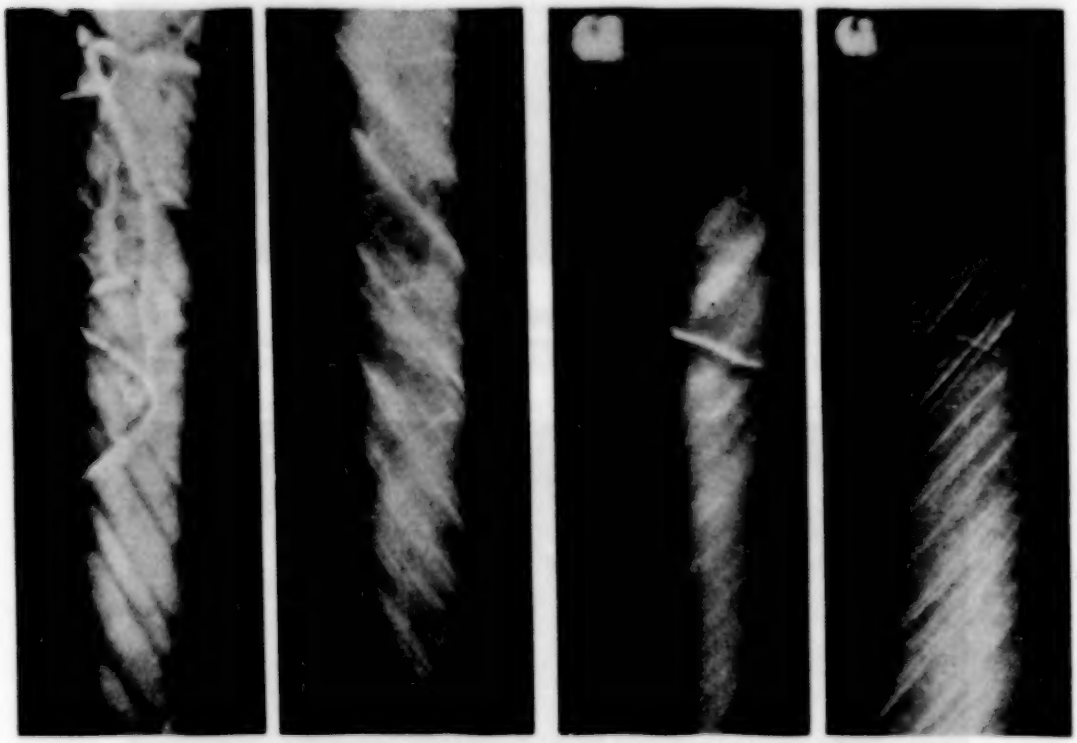
Kristalle waren hierbei vor der Verformung ziemlich einheitlich grünlichgelb gefärbt und wiesen nachher abwechselnd rote (im Bild schwarze) und grünlichgelbe, von Dodekaederebenen begrenzte Schichten auf. Speziell bei Fig. 7b findet man auch abnormale Gleitungen ($\varphi \neq 45^0$), wie dies an plastisch gedehnten Kristallen auch polarisationsoptisch beobachtet worden ist[2]). Die in den Figuren sichtbaren breiten dunklen Streifen decken sich mit den am gleichen Kristall zwischen gekreuzten Nicols auftretenden doppelbrechend gewordenen Gleitschichten.

---

[1]) H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

[2]) H. Schönfeld, ZS. f. Phys. **75**, 442, 1932; W. Schütze, ebenda **76**, 135, 1932.

Fig. 8a gibt ebensolche Gleitebenenspuren an einem Kristall Nr. 8 wieder, bei dem von Anfang an gröbere Spalten vorhanden waren. Die Gleitebenen sind dabei nicht erkennbar durch die Spalten gestört. Erhitzt man den Kristall bis zum Verschwinden der Ultramikronen (etwa 400° C), schreckt ab und läßt wieder etwas an, so erhält man Fig. 8b. Die frühere ultramikroskopische Verteilung und die Farbunterschiede sind vollständig verschwunden, dafür treten die Na-Ultramikronen jetzt bevorzugt längs Gleitschichten auf. Fig. 8c und 8d geben ähnliche Befunde an einem



a b c d

Fig. 8. Tyndallkegel
[zweier ungetempert gefärbter und danach plastisch verformter Na Cl-Kristalle.
Nr. 8: a) nach Verformung, b) nach „Anlassen". Nr. 10: c) nach Verformung, d) nach „Anlassen".

Kristall Nr. 10 wieder. Hier ist gut zu erkennen, wie die zunächst nur schwach angedeuteten Gleitspuren durch das „Anlassen" ganz scharf geworden sind, so daß mit Hilfe einer derartigen Kennzeichnung von Gleitebenen weitere Aufschlüsse über den Verformungsmechanismus zu erwarten sind. Jedenfalls handelt es sich um ein Verfahren, durch das, z. B. gegenüber der Methode der Spannungsdoppelbrechung, auch einzelne Teile von Gleitschichten gesondert sichtbar gemacht werden können.

b) Einfluß der Deformation auf die Färbbarkeit. Die Farbe des Kristalls ist makroskopisch dieselbe, ob verformt oder unverformt gefärbt wird. Im Ultramikroskop dagegen erscheinen die Gleitebenenspuren in derselben Art wie bei der unter a) beschriebenen Methode nach dem „Anlassen". Fig. 9 gibt das Aussehen eines erst stark deformierten und dann verfärbten Kristalls (Nr. 8) wieder.

Als Beispiel für die praktische Anwendbarkeit dieser Verfahren wurde die plastische Deformation von NaCl-Kristallen für Druck senkrecht zur

Fig. 9. Tyndallkegel
eines ungetempert verformten und danach gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8).

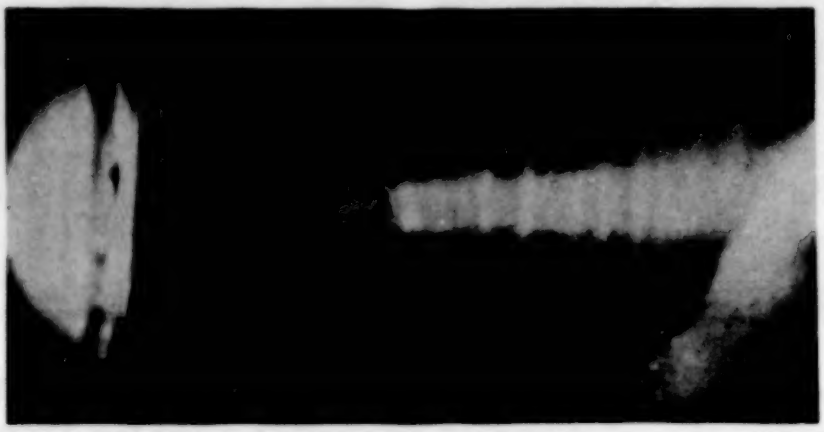


Fig. 10. Tyndallkegel
eines senkrecht zur Oktaederrichtung gepreßten und danach gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8). Der Lichtstrahl steht senkrecht zu der links angespaltenen Würfelebene und läßt die *Würfel*gleitebenen sichtbar werden.

Oktaederebene untersucht. Eine Gleitung nach Dodekaederebenen ist in diesem Falle unmöglich, das Bestehen plastischer Verformung jedoch eindeutig festgestellt[1]). Fig. 10 gibt das Bild eines so verformten Kristalls (Belastung etwa 5000 g/mm^2) wieder, wobei der Lichtkegel parallel zu einer

[1]) G. F. Sperling, ZS. f. Phys. **74**, 476, 1932.

Würfelkante orientiert war. Man erkennt deutlich eine Anzahl von Gleitschichten, die parallel zur Blickrichtung und senkrecht zum Tyndallkegel gelegen sind, also *Würfel*ebenen darstellen. Die geneigte Gerade der Figur rührt von dem in der Oktaederrichtung verlaufenden Bohrkanal her, der das Natrium enthielt, und bildet daher mit der Würfelrichtung einen Winkel von etwa 35°. Ungepreßte Kristalle gleicher Vorbehandlung zeigten diese Würfelgleitschichten nicht. Möglicherweise kommt bei den gepreßten Kristallen auch Gleitung nach Oktaederebenen vor. Ein polarisationsoptischer Nachweis der Würfelgleitebenen war wohl infolge der geringen Abgleitung nicht möglich.

Die Verwendung von hochgetempert gefärbten Kristallen erweist sich für die Verformungsversuche als ungeeignet, da trotz deutlicher doppelbrechender Gleitschichten und sichtbarer Translationsstreifung an der Kristalloberfläche, meist keine oder nur sehr schwache Streifung erkennbar war. Das „Anlassen" solcher Kristalle verstärkte den geringen Effekt nicht.

9. Einfluß der Belichtung.

Die im vorstehenden beschriebenen makroskopischen und ultramikroskopischen Färbungserscheinungen erweisen sich bei ultramikroskopischer Belichtung in Zimmertemperatur im allgemeinen als unveränderlich. Befindet sich der gefärbte Kristall dagegen in höherer Temperatur, so findet

Fig. 11. Tyndallkegel eines ungetempert gefärbten NaCl-Kristalles (Nr. 8) mit den Spuren eines in Hochtemperatur erzeugten schmäleren Tyndallkegels (lichtelektrische Koagulation).

von etwa 350° C aufwärts innerhalb bereits weniger Minuten eine deutlich sichtbare Veränderung im Tyndallkegel statt, die durch Abkühlung auf Zimmertemperatur auch photographisch festzuhalten ist (Fig. 11). In Fig. 11 ist die Spur des Hochtemperaturtyndallkegels innerhalb des nachträglich bei Zimmertemperatur verbreitert eingestellten Kegels deutlich sichtbar. In dem bei Hochtemperatur belichteten Gebiet ist ein auch makroskopisch sichtbarer Farbumschlag eingetreten (z. B. von Gelb oder Gelbgrün nach Blaugrün) bei gleichzeitiger Abnahme der Ultramikronendichte bzw. Ver-

dunklung des nicht auflösbaren Untergrundes. Die gleichen Erscheinungen sind auch nach mehrtägiger Bestrahlung des Kristalls mit Tageslicht bei Zimmertemperatur beobachtbar. Nachdem Ultramikronen gegen sichtbares Licht unempfindlich sind, wird diese Lichtwirkung auf „lichtelektrische" Koagulation atomarer Farbzentren zurückzuführen sein, die durch lichtelektrisch-photometrische Untersuchungen bereits an anderer Stelle genauer verfolgt worden ist[1]). Die Beschleunigung der lichtelektrischen Koagulation durch höhere Temperaturlage belegt demnach eine Zunahme von atomaren, lichtelektrisch empfindlichen Farbzentren mit steigender Temperatur.

10. Diskussion der Ergebnisse.

Die makroskopischen Befunde des I. Teils dieser Arbeit wie auch die ultramikroskopischen Ergebnisse des vorliegenden II. Teiles lassen eine grundsätzliche Unterscheidung zwischen dem Verhalten ungetempert und getempert gefärbter Kristalle als notwendig erscheinen. Wir besprechen sie im folgenden wieder am genauer untersuchten Spezialfall des Steinsalzes, nachdem für ihre Allgemeingültigkeit bei ähnlich gebauten Salzkristallen genügend Anhaltspunkte vorhanden sind (II, § 7).

A. Ungetemperte Kristalle. Die Hochtemperaturbeobachtung der Na-Eindiffusion (II, § 5) und ihre lichtelektrische Empfindlichkeit im Sichtbaren (II, § 9) zeigen, daß das Natrium atomdispers in den Kristall einwandert. Die Bildung der Na-Ultramikronen erfolgt erst bei Abkühlung (II, § 6) unter die Temperatur merklicher Diffusion (I, § 4), wobei aus der Anordnung längs ortsfester Kristallbaufehler gefolgert werden muß, daß die Einwanderung des Na-Dampfes längs innerer Spalten und Risse vor sich geht. Die Beugungsfarbe der Teilchen verändert sich während der Koagulation von Rot über Violett nach Gelb, wodurch rein experimentell die Richtung zunehmender Teilchengröße festgelegt erscheint. Bei erneuter Erwärmung wird die Farbenfolge im entgegengesetzten Sinne durchlaufen, die Ultramikronen werden aufgelöst (II, § 6)[2]). Die Farbänderung von Ultramikronen durch plastische Verformung des Kristalls (II, § 8) erfolgt im Sinne einer Abnahme der Teilchengröße und belegt unmittelbar die Beziehungen der Verformungserscheinungen zu den Kristallbaufehlern.

---

[1]) E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932; A. Smekal, ebenda S. 204.

[2]) Die Farbenfolge stimmt mit den von Savostianova (a. a. O.) durchgerechneten Folgerungen der Mieschen Theorie überein, doch erwiesen sich im Gegensatz zu den dort gemachten Angaben die „roten" Färbungen ultramikroskopisch auflösbar. Hinsichtlich des besonderen Verhaltens beim natürlichen Blausalz sind die Ergebnisse von Savostianova unvollständig, wie noch unveröffentlichte Beobachtungen von H. Liermann gezeigt haben.

Durch die Konzentration der Na-Ultramikronen längs der Gleitebenenschichten des verformten Kristalls nach thermisch bewirkter Dispergierung und Neuverteilung des Natriums, wird die Wanderung des Natriumdampfes längs der Kristallbaufehler noch auf einem zweiten unabhängigen Wege gezeigt (II, § 8a). Die Ausscheidung gefärbter Ultramikronen wird dadurch ganz allgemein dazu geeignet, Kristallbaufehler mikroskopischer Abmessungen ultramikroskopisch sichtbar zu machen (II, § 3, 8).

B. Getemperte Kristalle. Der Beginn der Ultramikronenbildung geht bei hochgetemperten Kristallen gleichzeitig mit der Einwanderung des Na-Dampfes vor sich (II, § 5). Die Farbe der Ultramikronen entspricht kleineren Teilchen wie im ungetemperten Kristall, und die räumliche Anordnung ist gleichförmig regellos (II, § 4), so daß Kristallbaufehler mikroskopischer Abmessungen hier kaum mehr vorhanden sind. Die schrittweise Verkleinerung der groben Kristallbaufehler ungetemperter Kristalle mit zunehmender Temperung belegt indes, daß auch hier die Diffusion des Na-Dampfes und die Ausscheidung der Ultramikronen längs Kristallbaufehlern erfolgt (II, § 4). Die Vermehrung und starke Verkleinerung der Kristallbaufehler durch das Tempern entspricht den auf ganz anderem Wege an amikroskopischen, subtraktiven Färbungen erhaltenen Ergebnissen[1]). Die deutliche Herabsetzung der makroskopischen Diffusionsgeschwindigkeit (I, § 3) ist mit der Verkleinerung der Kristallbaufehler jedenfalls in Verbindung zu bringen; ebenso die Ultramikronenbildung während der Na-Einwanderung und die große thermische Beständigkeit dieser Ultramikronen (II, § 6), die sich auch in geringerer Wirksamkeit bei plastischer Verformung äußert (II, § 8).

C. Temperwirkungen im Diffusionsversuch. Die bisherigen Betrachtungen beschränken sich auf jene Kristallteile, die in der näheren Umgebung der Eindringstelle des Na-Dampfes gelegen sind und daher schon nach sehr kurzen Diffusionszeiten gefärbt werden. Das Eindringen des Natriums in weiter entfernte Kristallteile erfordert einen längeren Aufenthalt der Kristalle in Diffusionstemperatur, wodurch gleichzeitig eine Temperung des Kristallmaterials bewirkt wird, die bei ungetempertem Ausgangsmaterial wesentlich fühlbar wird. Die Wirkungen solcher kurzdauernder Temperungen verändern nur die oberflächennahen Kristallteile und sind am einfachsten durch die darin auftretende Verstärkung der Phosphoreszenzfähigkeit, verursacht durch die geringen Fremdbeimengungen des

[1]) A. Smekal, Phys. ZS. **33**, 204, 1932; H. J. Schröder, ZS. f. Phys. **76**, 608, 1932.

Kristallmaterials, feststellbar[1]). Fig. 12 gibt ein schematisches Bild der makroskopischen Farbverteilung eines ungetempert gefärbten Kristalls (z. B. 1 Stunde bei 780° C), (I, Fig. 5 und 8), wobei die stärker phosphoreszierenden Kristallteile durch Schraffierung angedeutet sind. Man sieht, daß die äußere rote Grenzschicht gerade längs der Übergangszone zwischen phosphoreszierendem und nicht phosphoreszierendem Gebiet verläuft (wobei Phosphoreszenz nur im ungefärbten Kristall auftritt). Dies, sowie die große thermische Beständigkeit (II, § 5) der Grenzschicht zeigen, daß diese Färbung der Rotfärbung hochgetemperter Kristalle gleichzusetzen ist. Wird ein Kristall der gleichen Wärmebehandlung ausgesetzt, wie in dem

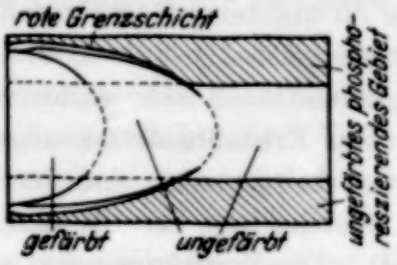


Fig. 12. Schematisches Bild der phosphoreszierenden Teile eines ungetempert gefärbten NaCl-Kristalles mit Grenzschicht.

dargestellten Diffusionsversuch, jedoch ohne Na-Einwanderung, dann verläuft die Grenze des phosphoreszierenden Gebietes innerhalb des Färbungsgebiets ebenso geradlinig wie außerhalb.

Bis etwa 600° C getemperte, natürliche Kristalle ergeben praktisch das gleiche ultramikroskopische Bild wie ungetemperte (II, § 4); in Übereinstimmung damit sind auch die makroskopischen Diffusionseigenschaften bis zu 600° C-Temperung nahezu unverändert (I, Fig. 9), so daß im folgenden zunächst nur die Verhältnisse an ungetemperten Kristallen näher erörtert werden.

Das Zustandekommen der makroskopischen Färbungsergebnisse an ungetemperten Kristallen ist nunmehr in der folgenden Weise aufzufassen. Der Natriumdampf dringt mit der für ungetemperte Kristalle charakteristischen hohen Diffusionsgeschwindigkeit so weit vor, bis er an die jeweilige Grenze der von der Oberfläche her vordringenden Temperwirkung gelangt. An dieser Grenze schreitet die Diffusion nur mehr mit der stark verminderten Diffusionsgeschwindigkeit hochgetemperter Kristalle vorwärts, wobei während der Diffusion bereits die ersten roten Ultramikronen gebildet werden. Mit zunehmender Entfernung von der Eindringstelle, d. h. zunehmender Diffusions- bzw. Temperdauer, rückt die Grenze gegen das

[1]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932.

Innere des Kristalls vor, während die bereits entstandenen Gebiete der roten Grenzschicht verstärkt werden[1]).

Wird der Diffusionsversuch abgebrochen, so erfolgt auch bei raschester Abkühlung auf Zimmertemperatur ein sichtbares Zurückweichen des Na-Dampfes aus dem Gebiet innerhalb der roten Grenze längs der hier noch vorhandenen groben Kristallbaufehler in das Gebiet stärkerer Na-Konzentrationen, woselbst die Bildung der Na-Ultramikronen stattfindet. Das in der roten Grenzschicht enthaltene Natrium kann wegen des Fehlens gröberer Spalten in der Temperzone an dieser Bewegung nicht teilnehmen und koaguliert im Bereich der roten Grenzschicht selbst, die bereits gebildeten roten Ultramikronen vermehrend. Es entsteht so ein kugelschaliges Gebiet innerhalb der roten Grenzschicht, das nach Abkühlung auf Zimmertemperatur praktisch kein Natrium mehr enthält (vgl. I, Fig. 14).

Die vorstehende Aufklärung der Färbungserscheinungen ungetempert gefärbter NaCl-Kristalle ergibt, daß die nach Abkühlung auf Zimmertemperatur makroskopisch bestimmte Eindringtiefe der Färbung den wahren Fortschritt der Diffusion nicht wiederzugeben erlaubt. Die seinerzeit gefundenen Abweichungen von den normalen Diffusionsgesetzen an ungetempert gefärbten Kristallen für höhere Diffusionsdauer beruhen in der Tat auf zu gering gemessenen Eindringtiefen (I, § 5, Fig. 7) die sich einstellen, sobald die Bildung der roten Grenzschicht begonnen hat. Der tatsächliche Diffusionsfortschritt des Natriums muß demnach während der atomdispersen Einwanderung in hoher Temperatur bestimmt werden, worüber Messungen bereits in Angriff genommen worden sind.

Beim hochgetemperten Kristall liegen von vornherein die gleichen Verhältnisse vor wie in der Grenzschicht des ungetemperten Kristalls, so daß ein ungefärbtes Zwischengebiet nicht zur Ausbildung gelangt. Ein reiner Diffusionsvorgang liegt hier bereits auf Grund der Hochtemperaturbeobachtungen während der Diffusion (Ultramikronenbildung, II, § 5) nicht vor. Die nur sehr beschränkte Gültigkeit der Diffusionsgesetze für die Na-Einwanderung in hochgetemperte und Schmelzflußkristalle dürfte darauf zurückzuführen sein (I, Fig. 7).

---

[1]) Wie in Fig. 12 angedeutet, scheint eine Überschreitung der einmal gebildeten Grenzschicht durch die hier als Indikator der Temperwirkung benutzte Phosphoreszenz nicht stattzufinden. Versuche an hochgetempert gefärbten Kristallen zeigen in der Tat, daß hier im gefärbten Gebiet Phosphoreszenz nicht beobachtbar ist. — Temperversuche im Vakuum sowie in Metallbädern haben seither gezeigt, daß die Eindiffusion von Luftsauerstoff an den Temperwirkungen in erheblichem Umfang teilnimmt. (Zusatz bei der Korrektur.)

11. Zusammenfassung.

1. Die im I. Teil dieser Arbeit erhaltenen makroskopischen Befunde der Einwanderung von Alkalimetall in Alkalihalogenide werden im vorliegenden II. Teil durch ultramikroskopische Befunde vervollständigt und am Beispiel der Na-Einwanderung in NaCl genauer untersucht.

2. Die ultramikroskopische Beobachtung der Na-Diffusion bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß das Natrium längs innerer Spalten und sonstiger Kristallbaufehler atomdispers einwandert, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Feinheit der Kristallbaufehler kleiner wird.

3. Die Entstehung von Na-Ultramikronen erfolgt bei ungetemperten oder schwach getemperten Kristallen erst nach Abkühlen auf Temperaturen unterhalb des Temperaturgebietes deutlicher Na-Einwanderung, bei hochgetemperten Kristallen bereits während des Diffusionsvorganges.

4. Die Aufklärung der makroskopischen Färbungseigenschaften auf Zimmertemperatur abgekühlter Kristalle zeigt, daß die wahren Daten des Diffusionsvorgangs durch Messungen an derartigen Färbungen nicht erhalten werden können, sondern am Diffusionsvorgang selbst in hoher Temperatur zu bestimmen sind.

5. Die Ausscheidung der Ultramikronen längs der Kristallbaufehler wird dazu benutzt, die durch Tempern der Kristalle eintretende Veränderung des ultramikroskopischen Spaltengefüges sichtbar zu machen. Das Spaltensystem bleibt bis etwa 600° C unverändert, verfeinert sich darauf immer mehr, bis eine direkte Auflösung nicht mehr möglich ist.

6. Die Tragweite der Fremdbeimengungen des Kristallmaterials für die Tempereffekte wird durch Sichtbarmachung dreidimensionaler Liesegangscher Ringstrukturen in der Umgebung „natürlicher" Ultramikronen schwach getemperter Kristalle unmittelbar nachgewiesen.

7. Der Einfluß plastischer Verformung auf räumliche Anordnung oder Farbe der Ultramikronen belegt eine unmittelbare Beziehung zwischen Gleitebenenbildung und Kristallbaufehlern.

8. Die bekannte Rhombendodekaedergleitung des Steinsalzes für Druck senkrecht zur Würfelebene wird auf ultramikroskopischem Wege bestätigt und auf gleiche Weise gezeigt, daß der bisher unbekannte Verformungsmechanismus für Druck senkrecht zur Oktaederebene auf Gleitung längs Würfelebenen beruht.

9. Durch die Übereinstimmung der Spektralverteilungen mit Li, Na, K, Ca, Sr, Ba erhaltenen NaCl-Färbungen wird erneut belegt, daß in allen diesen Fällen Na-Färbungen vorliegen.

Herrn Professor Smekal spreche ich für zahlreiche Ratschläge und sein dauerndes Interesse an der Arbeit meinen herzlichsten Dank aus.

Für die kostenlose Überlassung der für die ultramikroskopischen Hochtemperaturversuche erforderlichen unverkitteten Linsensysteme an das Institut sagen wir den Wiener Optischen Werken C. Reichert und im besonderen Herrn Dr. F. Bräutigam auch an dieser Stelle besten Dank.

Die Herstellung der benutzten Schmelzflußkristalle erfolgte mittels einer Versuchseinrichtung, die das Institut der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdankt.

Halle (Saale), Institut für theoretische Physik, Mai 1932.

Die Spektren Mg IV und Al V im extremen Ultraviolett.

Von **Jonas Söderqvist** in Upsala.

(Eingegangen am 12. Mai 1932.)

Mit Hilfe einer genauen Vermessung der Vakuumfunkenspektren des Magnesiums und Aluminiums im extremen Ultraviolett sind ungefähr 40 Linien der Spektren Mg IV und Al V identifiziert worden. Früher waren nur die Kombinationen zwischen den Termen $2s^2p^{5\,2}P$ und $2sp^{6\,2}S$ bestimmt worden[1]).

Die Vakuumfunkenspektren des Magnesiums und Aluminiums sind mit denselben Spektrographen aufgenommen, welche bei der Aufnahme des Natriumspektrums verwendet wurden, wie vor kurzem beschrieben ist[2]). Die Elektroden bestanden aus 6 oder 8 mm dicken Stäben aus Aluminium oder Magnesium. Spektren sind auch mit einer der Elektroden aus Achesongraphit und der anderen aus Aluminium oder Magnesium aufgenommen, um einige Standardlinien zu erhalten.

Die Spektren Mg IV *und* Al V. Es ist gelungen, mehr intensive Spektren von Mg IV und Al V als von Na III zu erhalten. So z. B. treten in den beiden ersten die Übergänge zwischen den Grundtermen und einigen Quartettniveaus auf, wie aus den Tabellen 1 und 3 hervorgeht. In beiden Spektren kommen Kombinationen zwischen den $2p\,^2P$ und $3s\,^4P$ vor. Die Linie $2p\,^2P_1 - 3d\,^4P_1$ in Mg IV scheint ein wenig zu stark zu sein, aber sie fällt mit einer des Mg III zusammen. Dasselbe Verhältnis trifft auch bei

Tabelle 1. Mg IV.

J	λ	ν	Kombination
9	323,310	309301	$2s\,^2p^5\,^2P_1 - 2s\,p^6\,^2S_1$
10	320,999	311527	$2s\,^2P^5\,^2P_2 - 2s\,p^6\,^2S_1$
0	184,189	542921	$2p\,^2P_1 - 3s\,^4P_2\,(^3P)$
0,5	183,915	543729	$2p\,^2P_2 - 3s\,^4P_3\,(^3P)$
2	183,439	545140	$2p\,^2P_2 - 3s\,^4P_2\,(^3P)$

[1]) B. Edlén u. A. Ericson, C. R. **190**, 173, 1930; J. E. Mack u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **35**, 299, 1930.

[2]) J. Söderqvist, ZS. f. Phys. **76**, 715, 1932.

J	λ	ν	Kombination
1	182,973	546529	$2p\ ^2P_1 - 3s\ ^4P_1\ (^3P)$
1,5	182,240	548727	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^4P_1\ (^3P)$
4	181,345	551435	$2p\ ^2P_1 - 3s\ ^2P_2\ (^3P)$
4	180,796	553110	$2p\ ^2P_1 - 3s\ ^2P_1\ (^3P)$
5	180,617	553658	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^2P_2\ (^3P)$
4	180,070	555340	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^2P_1\ (^3P)$
3,5	172,306	580363	$2p\ ^2P_1 - 3s\ ^2D_2\ (^1D)$
4	171,653	582571	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^2D_{3,2}\ (^1D)$
2	160,804	621875	$2p\ ^2P_1 - 3s\ ^2S_1\ (^1S)$
3	160,230	624103	$2p\ ^2P_2 - 3s\ ^2S_1\ (^1S)$
1	148,121	675124	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^4D_2\ (^3P)$
2	147,747	676837	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^4D_3\ (^3P)$
0	147,632	677360	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^4D_2\ (^3P)$
3	147,535	677805	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2D_2\ (^3P)$
3	147,405	678403	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_3\ (^3P)$
2	147,052	680032	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_2\ (^3P)$
2	147,321	678790	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2P_1\ (^3P)$
2	147,006	680244	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2P_2\ (^3P)$
1,5	146,836	681032	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2P_1\ (^3P)$
2,5	146,526	682473	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2P_2\ (^3P)$
1	140,966	709391	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2P_1\ (^1D)$
1	140,918	709633	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2P_2\ (^1D)$
1	140,523	711627	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2P_1\ (^1D)$
1	140,475	711870	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2P_2\ (^1D)$
2	140,867	709889	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2D_2\ (^1D)$
1	140,425	712124	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_2\ (^1D)$
2,5	140,176	713389	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_3\ (^1D)$
3	133,202	750739	$2p\ ^2P_1 - 3d\ ^2D_2\ (^1S)$
3	132,815	752927	$2p\ ^2P_2 - 3d\ ^2D_{3,2}\ (^1S)$
0,5	138,693	721017	$2p\ ^2P_1 - 4s\ ^2P_2\ (^3P)$
1	138,394	722575	$2p\ ^2P_1 - 4s\ ^2P_1\ (^3P)$
2	138,262	723265	$2p\ ^2P_2 - 4s\ ^2P_2\ (^3P)$
0,5	137,966	724816	$2p\ ^2P_2 - 4s\ ^2P_1\ (^3P)$

Tabelle 2. Termtabelle Mg IV.

Grenze ^3P		Grenze ^1D		Grenze ^1S	
$2p\ ^2P_2$	883659	$3s\ ^2D_3$	301088	$3s\ ^2S_1$	259557
$2p\ ^2P_1$	881433	$3s\ ^2D_2$	301070	$3d\ ^2D_3$	130732
$3s\ ^2P_2$	330000	$3d\ ^2D_3$	170270	$3d\ ^2D_2$	130694
$3s\ ^2P_1$	328321	$3d\ ^2D_2$	171539		
$3s\ ^4P_3$	339930	$3d\ ^2P_2$	171794	$2sp^6\ ^2S_1$	572132
$3s\ ^4P_2$	338516	$3d\ ^2P_1$	172037		
$3s\ ^4P_1$	334930				
$3d\ ^2D_3$	205256				
$3d\ ^2D_2$	203627				
$3d\ ^2P_2$	201188				
$3d\ ^2P_1$	202635				
$3d\ ^4D_3$	206822				
$3d\ ^4D_2$	206304				
$4s\ ^2P_2$	160405				
$4s\ ^2P_1$	158850				

der Linie $2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^2P_1(^3P)$ in Al V ein, die ungefähr dieselbe Wellenlänge der Linie $2\,p\,^1S_0 - 3\,d\,^3P_1$ in Al IV hat. Auch die Interkombinationen $2\,p\,^2P_{2,1} - 3\,d\,^4D_{3,2}$ treten auf. In beiden Spektren erscheinen auch die Linien $2\,p\,^2P - 4\,s\,^2P\,(^3P)$, und mit Hilfe der Rydbergtabelle kann man angenäherte Werte der Terme erhalten, weil man ja die Differenz der Niveaus $3\,s\,^2P$ und $4\,s\,^2P$ kennt. In Tabelle 2 und 4 sind die Werte der Terme angegeben. Wenn einige Linien nicht aufgespaltet sind, sind die Termwerte in gleicher Weise wie in Na III berechnet.

Tabelle 3. Al V.

J	λ	ν	Kombination
7	281,397	355370	$2\,s\,^2p^5\,^2P_1 - 2\,sp^6\,^2S_1$
8	278,699	358810	$2\,s\,^2p^5\,^2P_2 - 2\,sp^6\,^2S_1$
0	133,230	750582	$2\,p\,^2P_1 - 3\,s\,^4P_2\,(^3P)$
1,5	133,002	751868	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^4P_3\,(^3P)$
3	132,618	754045	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^4P_2\,(^3P)$
1,5	131,652	759578	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^4P_1\,(^3P)$
5	131,438	760815	$2\,p\,^2P_1 - 3\,s\,^2P_2\,(^3P)$
5	130,999	763365	$2\,p\,^2P_1 - 3\,s\,^2P_1\,(^3P)$
6	130,845	764263	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^2P_2\,(^3P)$
6	130,403	766854	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^2P_1\,(^3P)$
5	126,067	793229	$2\,p\,^2P_1 - 3\,s\,^2D_2\,(^1D)$
6	125,526	796648	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^2D_{3,2}\,(^1D)$
2	118,986	840435	$3\,p\,^2P_1 - 3\,s\,^2S_1\,(^1S)$
3	501	843875	$2\,p\,^2P_2 - 3\,s\,^2S_1\,(^1S)$
0,5	109,020	917263	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^4D_2\,(^3P)$
2	108,707	919904	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^4D_3\,(^3P)$
0	608	920742	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^4D_2\,(^3P)$
00	531	921396	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^4D_1\,?\,(^3P)$
3,5	459	922007	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2D_2\,(^3P)$
3,5	391	922586	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_3\,(^3P)$
1	321	923182	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2P_1\,(^3P)$
3	115	924941	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2P_2\,(^3P)$
3	059	925420	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_2\,(^3P)$
4	107,945	926398	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2P_1\,(^3P)$
3	712	928402	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2P_2\,(^3P)$
2	104,499	956947	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2P_1\,(^1D)$
3	446	957433	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2P_2\,(^1D)$
			$+\ 2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2D_2\,(^1D)$
2	104,120	960430	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2P_1\,(^1D)$
4	075	846	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2P_2\,(^1D)$
			$+\ 2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_2\,(^1D)$
4	103 881	962640	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_3\,(^1D)$
1	99,612	1003895	$2\,p\,^2P_1 - 3\,d\,^2D_2\,(^1S)$
2	99,280	1007252	$2\,p\,^2P_2 - 3\,d\,^2D_{3,2}\,(^1S)$
00	99,764	1002366	$2\,p\,^2P_1 - 4\,s\,^2P_2\,(^3P)$
00	99,538	1004641	$2\,p\,^2P_1 - 4\,s\,^2P_1\,(^3P)$
0,5	99,423	1005803	$2\,p\,^2P_2 - 4\,s\,^2P_2\,(^3P)$
00	99,205	1008014	$2\,p\,^2P_2 - 4\,s\,^2P_1\,(^3P)$
00	96,169	1039836	$2\,p\,^2P_1 - 4\,s\,^2D_2\,(^1D)$
0	95,847	1043329	$2\,p\,^2P_2 - 4\,s\,^2D_{3,2}\,(^1D)$

Tabelle 4. Termtabelle Al V.

Grenze ^3P		Grenze ^1D		Grenze ^1S	
$2p\ ^2P_2$	1244660	$3s\ ^2D_3$	448012	$3s\ ^2S_1$	400785
$2p\ ^2P_1$	1241220	$3s\ ^2D_2$	447991	$3d\ ^2D_3$	237408
$3s\ ^2P_2$	480400	$3d\ ^2D_3$	282020	$3d\ ^2D_2$	237325
$3s\ ^2P_1$	477865	$3d\ ^2D_2$	283787		
$3s\ ^4P_3$	492792	$3d\ ^2P_2$	283814	$2sp^6\ ^2S_1$	885850
$3s\ ^4P_2$	490626	$3d\ ^2P_1$	284251		
$3s\ ^4P_1$	485082	$4s\ ^2D_3$	201331		
$3d\ ^2D_3$	322074	$4s\ ^2D_2$	201380		
$3d\ ^2D_2$	319227				
$3d\ ^2P_2$	316269				
$3d\ ^2P_1$	318038				
$3d\ ^4D_3$	324756				
$3d\ ^4D_2$	323938				
$4s\ ^2P_2$	238856				
$4s\ ^2P_1$	236613				

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1932.

Der Halleffekt in Wismuteinkristallen.

Von **H. Verleger** in Giessen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Mai 1932.)

Es wurde ein Halleffekt an Einkristallen von Wismut, die nach der Bridgmanschen Methode gezüchtet waren, gemessen und die Gültigkeit der Voigtschen Vektorformel $R\varphi = R_{\parallel} \cos^2\varphi + R_{\perp} \sin^2\varphi$ für die experimentellen Konstanten $R_{\perp} = -10{,}2$ und $R_{\parallel} = -1{,}33$ bestätigt.

Reinheitsfragen und Kristallstruktur sind die wesentlichsten Gründe für die Verschiedenheit der Ergebnisse des Halleffektes, gerade bei Wismut. Verschiedene Untersuchungen sind in dieser Richtung angestellt worden. Erwähnt seien die Arbeiten von P. J. Wold[1]) und L. Lownds[2]). Aber leider sind auch dabei nicht die klaren Verhältnisse aufgetreten, wie man sie von den reinen Substanzen erwartet hat. Nur eine unangenehme Schwierigkeit ist durch diese Forscher überbrückt worden. Die Asymmetrie, d. h. die Erscheinung, daß der Halleffekt bei Umkehrung des Feldes scheinbar nicht auch völlig umkehrt, ist als Folge der Kristallisation gedeutet worden. Auch van Everdingen[3]) hat Kristallplatten von Wismut unter verschiedener Richtung zur Achse untersucht und eine Abhängigkeit des Hallkoeffizienten von der Richtung des Feldes zu der Kristallachse gefunden. Dagegen sind Messungen an verschieden orientierten Einkristallen aus Wismut noch nicht angestellt worden.

Der Hallkoeffizient R ergibt sich aus der Formel:

$$E = R \cdot \frac{\mathfrak{H} \cdot i}{d},$$

worin E die transversale elektromotorische Kraft, d die Plattendicke, $\mathfrak{H}$ die magnetische Feldstärke und i die Primärstromstärke bedeuten. Alle Größen sind in CGS-Einheiten auszudrücken.

Die hauptsächlich zu messende Größe ist E, und es ist wohl einleuchtend, daß man die Dicke der Metallschicht soweit als möglich herabsetzen muß, um den Effekt möglichst groß zu erhalten. Die Dicke meiner Einkristallplatten betrug durchschnittlich 0,9 bis 1,0 mm, ihre Länge 50 mm und ihre Breite 20 mm.

---

[1]) P. J. Wold, Phys. Rev. **7**, 169, 1927.
[2]) L. Lownds, Ann. d. Phys. **6**, 146, 1901.
[3]) E. van Everdingen, Comm. Leiden Nr. 61, 1900.

Das Metall war von Merck bezogen und enthielt nach Angaben der Firma 99,9% Wismut, 0,03% Silber und Spuren von Eisen.

Hergestellt sind die Kristallplatten nach einer von P. W. Bridgman[1]) angegebenen Methode, und zwar in einem besonders gebauten Messinggefäß, so daß die Kristalle sofort in der gewünschten Plattenform erhalten wurden. Die Einkristallnatur habe ich durch die üblichen Ätzverfahren geprüft und die Orientierung mit Hilfe eines Goniometers festgestellt. Die Wismutplatten lassen sich leicht brechen und zeigen spiegelartige Spaltflächen, so daß die Winkelbestimmung mit einem mittleren Fehler von $\pm 1^0$ leicht möglich ist. Es wurde der Winkel zwischen der Hauptkristallachse und der Längsrichtung der Platte bestimmt (später mit φ bezeichnet). Diese Kristallplatten wurden zwischen die beiden Pole eines Magneten gebracht, und zwar verliefen die Kraftlinien immer senkrecht zu der Hauptkristallachse, da nur die Kristalle Verwendung fanden, deren Spaltflächen mit der Längsrichtung der Platte einen rechten Winkel bildeten.

Die Versuchsanordnung zur Messung des Halleffektes war die übliche. Durch eine rechteckige Platte wurde der Hauptstrom, der im Mittel 0,2 Amp. betrug, in der Längsrichtung geführt. Breite Elektroden sorgten für eine gleichmäßige Stromverteilung in der Platte. Die Hallelektroden waren möglichst spitz und durch eine besondere Vorrichtung war dafür gesorgt, daß sie guten Kontakt gaben und möglichst genau gegenüber angebracht werden konnten. Ganz zu erreichen war dies nicht. Es mußte diese primäre Potentialdifferenz an den Hallelektroden, bedingt durch deren Asymmetrie, vor dem Einschalten des Magnetfeldes mit Hilfe eines Kompensationskreises kompensiert werden. Als Meßinstrument wurde ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Amp. pro Skalenteil benutzt. Das mittlere Magnetfeld wurde mit einer geeichten Wismutspirale gemessen, die genau an die Stelle der Kristallplatte gebracht wurde.

Es könnte möglich sein, daß außer dem erwünschten Halleffekt Schmutzeffekte irgendwelcher Art auftreten. Den Einfluß der Thermokräfte glaube ich durch sorgsame thermische Abschützung beseitigt zu haben. Die Temperatur war so konstant, daß ich nahezu mit dem isothermen Effekt — absolut wird er wohl eben so wenig zu erreichen sein wie der adiabatische Effekt — rechnen konnte. Außer dem Halleffekt könnten noch andere sekundäre Effekte auftreten, die zwar linear vom Magnetfeld und Primärstrom abhängen, aber die Eigenschaft haben, sich beim Umkehren des Feldes anders zu verhalten als der Halleffekt selbst.

---

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. **11**, 608, 1922.

A. Amerio[1]) hat ein Verfahren angegeben, diese unerwünschten Effekte zu beseitigen, so daß man bei Verwirklichung dieser Methode mit dem reinen Halleffekt, beseitigt von allen sekundären Erscheinungen, rechnen kann. Dieses Verfahren habe ich angewandt.

Es wurden bei Zimmertemperatur (etwa 21° C) Kristallplatten verschiedener Orientierung in einem Magnetfeld von ungefähr 1000 bis 3600 Gauß untersucht. Die Werte für die senkrechte und parallele Richtung der Hauptachse zur Längsrichtung sind — da die Herstellung dieser extremen Orientierung nicht gelang — nach der Voigtschen[2]) Vektorformel $R\varphi = R_{\parallel} \cos^2 \varphi + R_{\perp} \sin^2 \varphi$ errechnet.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	$\mathfrak{H} =$	1,0	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,6 kG
$\varphi = 19^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	3,51	4,35	5,06	5,76	6,37	6,65	7,26	7,89	8,09	8,50
	$-R$	1,96	1,86	1,76	1,69	1,61	1,48	1,45	1,42	1,33	1,32
$\varphi = 26^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	4,57	5,97	7,19	8,02	9,54	9,99	11,0	10,9	11,7	12,2
	$-R$	2,62	2,55	2,41	2,26	2,19	2,15	2,00	1,90	1,80	1,70
$\varphi = 47^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	11,2	13,6	15,6	17,1	18,9	20,3	21,6	23,1	22,9	23,6
	$-R$	5,82	5,43	5,05	4,66	4,45	4,21	4,00	3,77	3,49	3,41
$\varphi = 51^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	11,6	14,3	16,6	18,6	20,5	22,5	23,8	25,2	26,5	28,1
	$-R$	5,96	5,63	5,31	5,02	4,78	4,62	4,35	4,17	4,00	4,00
Polykristall	$E \cdot 10^6$ Volt	11,9	15,1	17,5	20,1	21,8	23,6	26,2	29,2	30,3	30,8
	$-R$	6,29	6,04	5,76	5,58	5,22	4,98	4,93	4,96	4,75	4,51
$\varphi = 57^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	12,4	15,9	18,6	21,4	23,3	25,4	27,5	29,3	31,1	32,1
	$-R$	6,90	6,64	6,35	6,10	5,79	5,64	5,23	5,05	4,80	4,51
$\varphi = 75{,}5^0$	$E \cdot 10^6$ Volt	16,3	20,5	24,2	27,3	30,0	32,0	35,1	37,2	39,8	40,8
	$-R$	8,49	8,25	7,96	7,51	7,29	6,85	6,53	6,06	5,99	5,45

Der Primärstrom betrug 200 mA. Alle diese Zahlen sind Mittelwerte aus vier Messungen.

Graphisch dargestellt ergibt sich für die Abhängigkeit der Hallspannung von der Feldstärke folgendes Bild.

Eine Feldproportionalität der Hallspannung ist nicht vorhanden, wenigstens nicht in dem von mir untersuchten Feldstärkenbereich. Der Polykristall ordnet sich gut in diese Kurvenschaar ein und entspricht in der Lage einem Kristall von 53°, ein Wert, der auch bei thermoelektrischen Messungen an Einkristallen gefunden worden ist.

[1]) A. Amerio, Cim. **1**, 342, 1901; vgl. auch J. Kikoin u. J. Fakidow, ZS. f. Phys. **71**, 393, 1931.

[2]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910.

Fig. 2 zeigt die Hallkonstante in Abhängigkeit von der Feldstärke. Das Vorzeichen des Hallkoeffizienten ergibt sich als negativ, die Äquipotentiallinien werden entgegengesetzt der Richtung des felderzeugenden Stromes gedreht, so wie es bei normaler Ablenkung von negativ geladenen

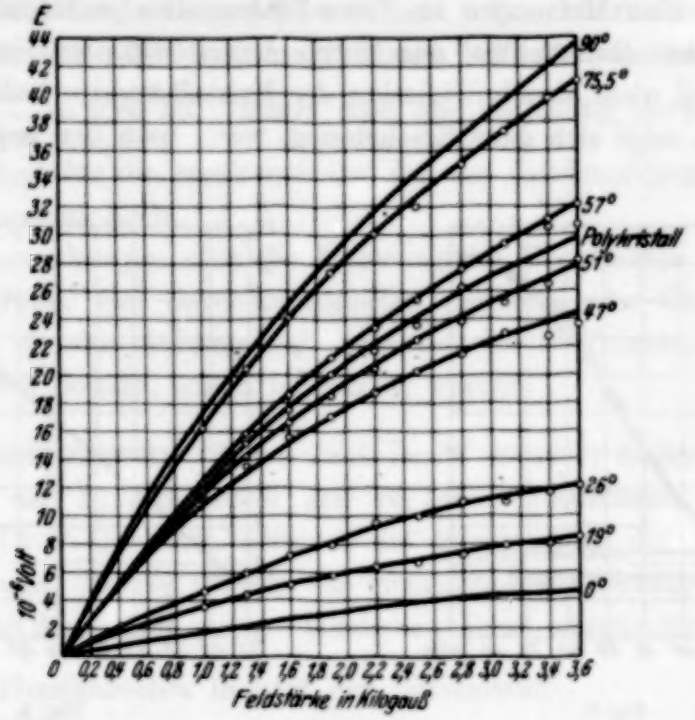


Fig. 1.

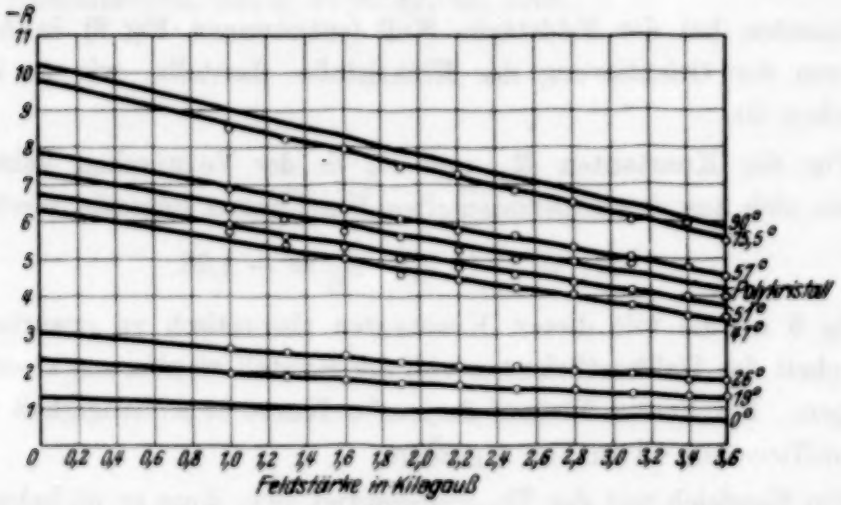


Fig. 2.

Elektronen zu erwarten ist. Setzt man linearen Verlauf der R-Kurven auch bei höheren Feldstärken voraus, so würde für alle Orientierungen der Hallkoeffizient bei einem Felde von ungefähr 8000 Gauß den Wert Null annehmen und bei noch größeren Feldstärken sein Vorzeichen ändern.

Aus diesen Ergebnissen tritt deutlich hervor, daß die Lage der Kristallachse für die galvano- und thermomagnetischen Effekte dieselbe wesentliche Rolle spielt wie für die thermoelektrischen Erscheinungen. Bei Wismut herrschen demnach andere Verhältnisse als bei Eisen. W. L. Webster[1]) hatte aus seinen Messungen an Eisen-Einkristallen geschlossen, daß eine Änderung des Halleffektes nur durch Unreinlichkeiten innerhalb des Kristalls und nicht durch Variation der Kristallstruktur bedingt ist. Am deutlichsten zeigt sich diese Erscheinung, wenn man den negativen Hall-

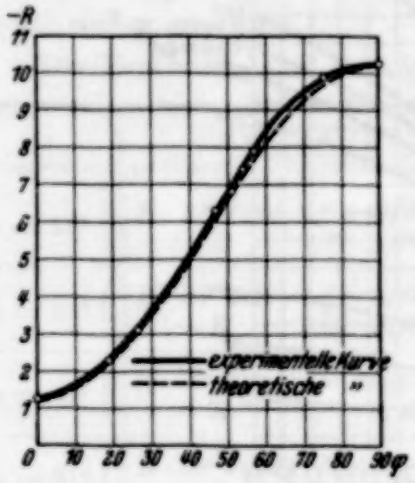


Fig. 3.

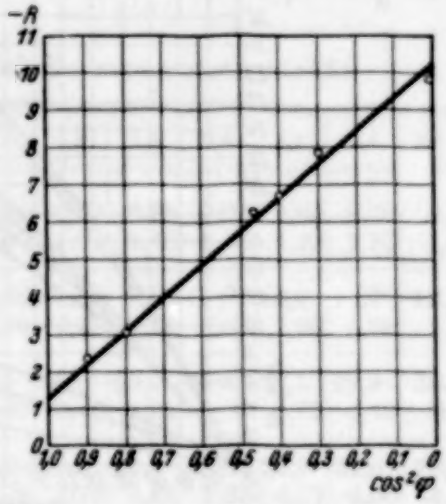


Fig. 4.

koeffizienten bei der Feldstärke Null (entnommen Fig. 2) in Abhängigkeit von der Orientierung der Einkristalle darstellt, wie es in Fig. 3 geschehen ist.

Für die Konstanten $R_\perp$ und $R_\parallel$ in der Voigtschen Vektorformel ergeben sich aus den experimentellen Ergebnissen folgende Werte:

$$R_\perp = -10{,}2, \quad R_\parallel = -1{,}33.$$

In Fig. 3 ist die mit diesen Konstanten theoretisch zu erwartende Abhängigkeit des Hallkoeffizienten von der Kristallorientierung ebenfalls eingetragen. Der lineare Verlauf der $\cos^2\varphi$-Kurve in Abhängigkeit von dem Hallkoeffizienten sei in Fig. 4 gezeigt.

Ein Vergleich mit der Theorie erübrigt sich, denn es ist bekannt, daß die experimentellen Werte des Hallkoeffizienten bei Wismut mit der Theorie nicht in Einklang zu bringen sind. Die ältere Elektronentheorie[2]) schreibt

---

[1]) W. L. Webster, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 800, 1927.
[2]) Vgl. R. Gans, Ann. d. Phys. **20**, 293, 1906.

für den Hallkoeffizienten unabhängig von der Intensität des magnetischen Feldes vor, daß

$$R = \frac{4\pi}{8e \cdot n},$$

worin n die Zahl der Leitungselektronen und e das elektrische Elementarquantum bedeuten. Die Sommerfeldsche[1]) Formel weicht davon um den Faktor $\frac{8}{3\pi} = 0{,}85$ ab. Führt man die Rechnung durch, so erhält man einen Wert für die Hallkonstante, der um Größenordnungen kleiner ist als der experimentelle.

Die Untersuchungen über die Änderung des Halleffektes bei Wismut durch Hinzufügen von Gewichtsprozenten Antimon oder Cadmium und die Prüfung, ob eine Abhängigkeit zwischen der Hallkonstante und der Gitterkonstante besteht, sollen fortgesetzt werden.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. W. Bothe, danke ich für die Überlassung der Institutsmittel und für seine fördernden Ratschläge. Herrn Prof. Dr. P. Cermak, dem ich die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke, möchte ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität.

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 43, 1928.

Bemerkung zur Theorie der Röntgenabsorption in molekularen Gasen.

Von **H. J. Groenewold** in Groningen.

(Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Es wird gezeigt, daß Gleichheit der Kerne in der Röntgenabsorption molekularer Gase keine besonderen Effekte bedingt.

Kürzlich hat Kronig[1]) eine Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase entwickelt. Er untersuchte, wie sich die Absorption eines Atoms A in der Nähe einer Röntgenkante, z. B. der K-Kante ändert, wenn man im Abstand ϱ von ihm ein zweites Atom B anbringt. Es wurde dazu das Verhältnis $\varkappa(W)$ der molekularen zur atomaren Absorption als Funktion der Energie W des aus dem Atom A entfernten K-Elektrons berechnet.

Hierbei wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß das Atom B vom Atom A verschieden sei. Es wurde nämlich die Übergangswahrscheinlichkeit für den Übergang des Elektrons aus dem K-Zustand vom Atom A nach einem Zustand des kontinuierlichen Spektrums proportional dem Quadrat des Matrixelements für die Projektion des Radiusvektors auf die Schwingungsrichtung der einfallenden Strahlung gesetzt, d. h. des Matrixelements

$$a = \int \varphi^*(\mathfrak{r})\, \mathfrak{s} \cdot \mathfrak{r}\, \psi(\mathfrak{r})\, d\tau,$$

wo $\mathfrak{s}$ ein Einheitsvektor in dieser Schwingungsrichtung, $\mathfrak{r}$ der Radiusvektor des Elektrons, $\varphi(\mathfrak{r})$ seine Wellenfunktion im K-Zustand des Atoms A, $\psi(\mathfrak{r})$ seine Wellenfunktion in einem Zustande des kontinuierlichen Energiespektrums ist, und der Stern das konjugiert Komplexe bedeutet. Die Wechselwirkung des K-Elektrons mit den übrigen Elektronen ist dabei durch eine geeignete Abschirmung des Kernfeldes ersetzt gedacht, so daß man ein Einelektronensystem vor sich hat.

Die Berechtigung, um das Matrixelement a zu gebrauchen, beruht auf dem Umstand, daß die Wellenfunktion φ nur in einem Gebiet merklich von Null verschieden ist, dessen Abmessungen klein verglichen mit der Wellenlänge λ sind, welche die absorbierte Röntgenstrahlung in der Nähe der K-Kante besitzt. Bei strenger Rechnung wäre das Matrixelement

$$b = \int e^{2\pi i\, \mathfrak{n} \cdot \mathfrak{r}/\lambda}\, \varphi^*(\mathfrak{r})\, \mathfrak{s} \cdot \operatorname{grad} \psi(\mathfrak{r})\, d\tau$$

zu benutzen, wo $\mathfrak{n}$ einen Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung der Strahlung bedeutet. Ist obige Bedingung erfüllt, so darf man die Exponentialfunktion gleich 1 setzen, und dann wird auf Grund der Wellengleichung b mit a proportional.

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 468, 1932.

Hat man nun ein Molekül mit n gleichen Kernen und würde sich bei jedem dieser Kerne ein bestimmtes K-Elektron befinden entsprechend der Wellenfunktion $\varphi_l(\mathfrak{r})$, wobei $l = 1, \ldots n$, so wäre die Gesamtabsorption durch $\sum_l |b_l|^2$ bestimmt, wobei

$$b_l = \int e^{2\pi i \mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}/\lambda} \varphi_l^*(\mathfrak{r})\, \mathfrak{s}\cdot \operatorname{grad} \psi(\mathfrak{r})\, d\tau$$

nach dem Gesagten mit

$$a_l = \int \varphi_l^*(\mathfrak{r})\, \mathfrak{s}\cdot\mathfrak{r}\, \psi(\mathfrak{r})\, d\tau$$

proportional ist. In Wirklichkeit hat aber infolge des Austausches die Wellenfunktion eines K-Elektrons mit erheblicher Näherung die Form

$$\Phi_k(\mathfrak{r}) = \sum_l \alpha_{kl}\, \varphi_l(\mathfrak{r}) \qquad k = 1, 2, \ldots n. \qquad (1)$$

Es gibt dann n Zustände mit praktisch gleicher Energie und die zugehörigen Wellenfunktionen Φ_k entsprechen der Anwesenheit jedes der Elektronen bei allen Kernen. Sie sind normiert und orthogonal, so daß die α_{kl} die Bedingungen erfüllen:

$$\sum_k \alpha_{kl}^* \alpha_{km} = 1 \text{ für } l = m \text{ und } = 0 \text{ für } l \neq m. \qquad (2)$$

Da die Kerne Abstände von der Größenordnung einiger Ångström haben, sind die K-Elektronen jetzt über ein Raumgebiet ausgebreitet, dessen Abmessungen nicht mehr klein verglichen mit der Wellenlänge der Strahlung sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist deshalb mit den Matrixelementen

$$c_k = \int e^{2\pi i \mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}/\lambda} \Phi_k^*(\mathfrak{r})\cdot \mathfrak{s}\cdot \operatorname{grad} \psi(\mathfrak{r})\, d\tau$$

zu bestimmen, und zwar ist sie proportional mit $\sum_k |c_k|^2$. Nun ist nach Gleichung (1)

$$c_k = \int e^{2\pi i \mathfrak{n}\cdot\mathfrak{r}/\lambda} \sum_l \alpha_{kl}^*\, \varphi_l^*(\mathfrak{r})\cdot \mathfrak{s} \operatorname{grad} \psi(\mathfrak{r})\, d\tau = \sum_l \alpha_{kl}^*\, b_l.$$

Mit Berücksichtigung von Gleichung (2) wird

$$\sum_k |c_k|^2 = \sum_{klm} \alpha_{kl}^* \alpha_{km}\, b_l\, b_m^* = \sum_l |b_l|^2.$$

Der Wert für die Gesamtabsorption aller K-Elektronen der gleichen Kerne bleibt also derselbe, wenn wir so rechnen, als ob sich bei jedem Kern l ein K-Elektron mit der Wellenfunktion $\varphi_l(\mathfrak{r})$ befindet, anstatt die Wellenfunktion $\Phi_k(\mathfrak{r})$ zu benutzen, die dem Austausch entspricht. Die Gleichheit der Kerne bedingt demgemäß in der Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden keine besonderen Effekte.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase.

Von **H. Petersen** in Groningen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1932.)

Die Deutung der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden molekularer Gase wird an Hand der von Kronig gegebenen allgemeinen Theorie im einzelnen entwickelt. Auf die Möglichkeit, aus der Lage der Maxima und Minima die Kernabstände im Molekül zu bestimmen, wird näher eingegangen.

Einleitung. In vorliegender Arbeit soll der Verlauf der Röntgenabsorption molekularer Gase an der kurzwelligen Seite der Hauptkanten näher untersucht werden, wie er aus der allgemeinen, von Kronig[1]) entwickelten Theorie folgt. Nach dieser Theorie ergibt sich ein Unterschied in der Absorption von Röntgenstrahlen einer gegebenen Wellenlänge durch ein isoliertes Atom A und durch dasselbe Atom A in Gesellschaft eines anderen Atoms B, das mit ersterem ein Molekül gebildet hat. Die Ursache des Unterschiedes ist die Streuung des aus dem Atom A durch ein Röntgenquant herausgeworfenen Elektrons an den Nachbar B. Um das Verhältnis $\varkappa$ der molekularen zur atomaren Absorption zu berechnen, ist es deshalb zunächst erforderlich, die Streuung von Elektronen an Atomen zu erörtern. In § 1 wird die Behandlung dieses Problems nach der Bornschen Stoßtheorie kurz zusammengefaßt. In § 2 erfolgt die Diskussion des Verlaufs der Größe $\varkappa$ als Funktion der Energie W des beim Absorptionsprozeß herausgeworfenen Elektrons. Hierbei zeigt sich, daß in der Tat in diesem Verlauf Maxima und Minima auftreten, wie sie als Feinstruktur der Absorptionsbanden bei molekularen Gasen experimentell gefunden sind. In § 3 wird auf die Möglichkeit, die Maxima und Minima zur Bestimmung der Kernabstände im Molekül zu benutzen, im Zusammenhang mit dem bis jetzt bekannten, ziemlich spärlichen experimentellen Material näher eingegangen.

§ 1. Die Streuung von Elektronen an neutralen Atomen. Wir betrachten den Zusammenstoß zwischen einem Elektron, das sich in der positiven x-Richtung mit einer gegebenen kinetischen Energie W bewegt, und einem am Koordinatenanfangspunkt ruhenden neutralen Atom in einem bestimmten stationären Zustand. Falls W die erste Anregungsstufe des Atoms übertrifft, finden im allgemeinen neben elastischen Zusammenstößen, bei

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 468, 1932; siehe auch die vorangehende Notiz von H. J. Groenewold.

denen das Elektron ohne Energieverlust gestreut wird, auch unelastische Zusammenstöße statt, bei denen es einen Teil seiner Energie an die Atomelektronen überträgt. Da jedoch einer Energieänderung des Elektrons auch eine Änderung seiner de Broglieschen Wellenlänge entspricht, so daß dann die Streuwelle mit der Primärwelle nicht mehr interferieren kann, während die Erscheinungen, die im folgenden untersucht werden sollen, gerade in Interferenzen ihre Ursache haben, sind für unsere Zwecke die unelastischen Zusammenstöße ohne Bedeutung. Wir wollen deshalb, wie schon von Kronig vorgeschlagen, die Wechselwirkung des stoßenden Elektrons mit den Atomelektronen durch eine zentralsymmetrische Abschirmung des Coulombschen Kernfeldes ersetzen. Wir erhalten auf diese Weise ein Einelektronensystem.

Wir setzen das einfallende Elektron als ebene Welle

$$\psi_0 = e^{2\pi i \alpha z}$$

an, deren Wellenzahl α nach de Broglie durch

$$\alpha = \frac{\sqrt{2mW}}{h} \tag{1}$$

gegeben ist, wenn m die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante bedeutet, und behandeln den Einfluß des Atoms nach der Bornschen Stoßtheorie[1]). Sie lehrt, daß zu ψ_0 eine Streuwelle hinzutritt, die in erster Näherung und in hinreichendem Abstand r vom Kern des Atoms durch den Ausdruck

$$\psi_1 = \frac{C(\vartheta)}{r} e^{2\pi i \alpha r}$$

gegeben wird, wo ϑ der Streuwinkel (Winkel zwischen Primärrichtung und Streurichtung) ist. Für die Streuamplitude $C(\vartheta)$, die außer vom Streuwinkel noch von der Atomnummer Z und der Wellenzahl α abhängt, ergibt sie

$$C(\vartheta) = -\frac{2\pi m}{h^2} \int d\xi\, d\eta\, d\zeta\, V(\xi, \eta, \zeta)\, e^{2\pi i \alpha [\xi - (\mathfrak{n}\mathfrak{s})]},$$

wobei $\mathfrak{s}$ ein Vektor mit den Komponenten ξ, η, ζ, $\mathfrak{n}$ ein Einheitsvektor in der Streurichtung und $V(\xi, \eta, \zeta)$ die potentielle Energie des Elektrons im abgeschirmten Kernfeld des Atoms ist. Führt man statt der rechtwinkligen Koordinaten ξ, η, ζ Polarkoordinaten ein, indem man die Winkelhalbierende zwischen der negativen x-Achse und der Streurichtung als

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863; **38**, 803, 1926; s. auch G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

Polarachse wählt, und berücksichtigt man, daß V nur vom Betrage s des Radiusvektors $\mathfrak{s}$ abhängt, so kann man die Integration über die Polarwinkel ausführen und erhält

$$C(\vartheta) = -\frac{2\pi m}{h^2 \alpha \sin\frac{\vartheta}{2}} \int_0^\infty ds \cdot sV(s) \cdot \sin\left(4\pi\alpha s \sin\frac{\vartheta}{2}\right).$$

Partielle Integration ergibt

$$C(\vartheta) = \frac{m}{2h^2\alpha^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}} \left[Ze^2 - \int_0^\infty ds \cdot \frac{d}{ds}(sV) \cdot \cos\left(4\pi\alpha s \sin\frac{\vartheta}{2}\right)\right], \quad (2)$$

wenn man bedenkt, daß $sV(s)$ für große Werte von s verschwindet, da das Atom neutral ist und für $s = 0$ den Wert $-Ze^2$ annimmt, wo e die positive Elementarladung bedeutet.

Im Anschluß an Mott und an Mark und Wierl[1]) soll nun im folgenden die potentielle Energie $V(s)$ nach der Methode von Thomas und Fermi[2]) angesetzt werden. Unter Einführung einer neuen Längeneinheit vermittelst

$$s = \mu_0 Z^{-\frac{1}{3}} \sigma, \quad \mu_0 = \frac{3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{7}{3}}} a,$$

wo a der Radius der Grundbahn des Wasserstoffatoms nach der Bohrschen Theorie ist, gilt

$$sV(s) = -Ze^2 \varphi(\sigma).$$

Darin ist $\varphi(\sigma)$ eine für alle Atome gleiche Funktion, deren Verlauf man z. B. bei Fermi (l. c.) angegeben findet. Unter Benutzung der Abkürzung

$$p = \alpha^2 Z^{-\frac{2}{3}} \sin^2\frac{\vartheta}{2} \quad (3)$$

wird Gleichung (2)

$$C(\vartheta) = \frac{mZ^{1/3}e^2}{2h^2} \frac{1 - f(p)}{p}, \quad (4)$$

wobei

$$f(p) = -\int_0^\infty d\sigma \frac{d\varphi}{d\sigma} \cos(4\pi\mu_0 \sqrt{p}\,\sigma)$$

---

[1]) N. F. Mott, Nature **124**, 986, 1929; H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 741, 1930; s. auch H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930.

[2]) L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542, 1927; E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928.

nach Mott und Mark und Wierl (l. c.) gleich dem Strukturfaktor des Atoms für Röntgenstrahlen ist. Mit Hilfe dieser von einem einzigen Argument p abhängigen Funktion beherrscht man also die Streuung des Atoms für alle Werte des Streuwinkels ϑ, der Atomnummer Z und der Wellenzahl α.

Wenn wir in Gleichung (4) $f(p)$ gleich Null setzen, erhalten wir die Rutherfordsche Streuformel, wie sie der reinen Kernstreuung entsprechen würde. Der mit $f(p)$ multiplizierte Teil rührt von der Abschirmung des Kerns durch die Elektronen her. Für kleine Werte von p sorgt er dafür, daß die Streuamplitude einen endlichen Wert behält. Entwicklung des Kosinus und partielle Integration ergibt dann nämlich

$$\left.\begin{aligned} f(p) &= -\int_0^\infty d\sigma \frac{d\varphi}{d\sigma}(1 - 8\pi^2 \mu_0^2 p\sigma^2) \\ &= 1 - \left(16\pi^2 \mu_0^2 \int_0^\infty d\sigma \cdot \sigma\varphi\right) p. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

In Fig. 1 ist der Verlauf von $[1 - f(p)]/p$ als ausgezogene Kurve dargestellt. α ist dabei in $Å^{-1}$, p also nach Gleichung (3) in $Å^{-2}$ gemessen. Für große p, d. h. für große Geschwindigkeiten und für große Streuwinkel, geht diese Kurve in die Kurve $1/p$ über. Für kleinere p bleibt sie unterhalb derselben. Dies zeigen auch die Streuungsmessungen von Mark und Wierl (l. c.), die für Werte von p oberhalb etwa 0,005 ausgeführt sind und gute Übereinstimmung mit den aus der Funktion $[1 - f(p)]/p$ berechneten Streuintensitäten ergeben. Für sehr kleine p ist die Prüfung schwierig, da hierzu sehr langsame Elektronen oder sehr kleine Streuwinkel benutzt werden müssen. Dort dürfte selbst die Kurve von Fig. 1 noch zu große Werte der Streuintensität ergeben. Es zeigt sich nämlich, daß zu dem letzten Integral in Gleichung (5), das den Anfangswert dieser Kurve bestimmt, diejenigen Raumgebiete einen wesentlichen Beitrag liefern, die nach unserer Kenntnis der atomaren Abmessungen keine Ladung mehr enthalten, so daß dort bei einem neutralen Atom das Potential praktisch konstant sein müßte. Die Thomas-Fermische Funktion $\varphi(\sigma)$ nimmt offenbar für große σ langsamer ab als der Wirk-

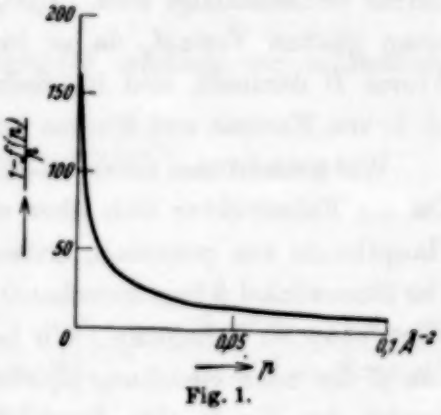


Fig. 1.

lichkeit entspricht. Auch macht sich für sehr kleine p die Deformation der äußersten Elektronenhüllen des Atoms bei seiner Bindung im Molekül geltend. Wie wir unten sehen werden, spielt aber die Unsicherheit im Verlauf der Streuamplitude für $p < 0{,}005$ glücklicherweise nur für die Feinstruktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante (in Abständen > 10 Volt) eine Rolle.

§ 2. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden. Nach der von Kronig [l. c. Gleichung (10)] abgeleiteten Formel ist

$$\varkappa(W) = 1 + \frac{1}{\varrho}\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \cos\vartheta \cdot C(\vartheta) \cdot \cos[2\pi\alpha\varrho(1-\cos\vartheta)], \quad (6)$$

wenn wir unter $\varkappa(W)$ das in der Einleitung erwähnte Verhältnis der Absorption eines Atoms A in Gesellschaft eines Atoms B und desselben Atoms im isolierten Zustande als Funktion der Energie W des herausgeworfenen Elektrons verstehen. α ist die zu W nach Gleichung (1) gehörige Wellenzahl, ϱ der Abstand der beiden Atomkerne, $C(\vartheta)$ die Streuamplitude des Atoms B. Dabei wurde berücksichtigt, daß nach Gleichung (4) $C(\vartheta)$ reell ist, und ferner wurde das in C quadratische Glied in der Kronigschen Formel weggelassen, da bei der Ableitung auch andere in C quadratische Terme vernachlässigt sind. Übrigens hat dies Glied als Funktion von W einen glatten Verlauf, da es im wesentlichen die Gesamtstreuung des Atoms B darstellt, und ist deshalb bei der Deutung einer Feinstruktur (d. h. von Maxima und Minima im Absorptionskoeffizienten) bedeutungslos.

Wir müssen nun zunächst noch die Funktion $C(\vartheta)$ näher betrachten. Da die Feinstruktur sich über ein Gebiet von 150 Volt Breite, von der Hauptkante aus gemessen, erstreckt, hat α Werte zwischen 0 und 1 $Å^{-1}$. Der Streuwinkel ϑ liegt zwischen 0 und 180°; für Z können wir einen mittleren Wert, etwa 30, annehmen. Wir benötigen also $C(\vartheta)$ in einem Wertebereich von p, der nach Gleichung (3) von 0 bis 0,1 $Å^{-2}$ läuft, also in dem Wertebereich der Fig. 1. Die Form der dort gegebenen Kurve legt es nahe, sie in diesem Gebiet durch die Gleichung

$$\frac{1-f(p)}{p} = \Sigma c_i e^{-a_i p} \quad (7)$$

darzustellen. Das hat einen doppelten Vorteil. Erstens kann man dann die Integration in Gleichung (6) elementar ausführen. Zweitens aber läßt sich der Einfluß der oben erwähnten Unsicherheit in der Streuamplitude für kleine p auf das Endresultat viel besser beurteilen. Es zeigt sich nämlich,

daß man in Gleichung (7) mit vier Termen bequem auskommt, wenn man annimmt:

$$c_1 = 22{,}02, \quad c_2 = 51{,}90, \quad c_3 = 60{,}14, \quad c_4 = 25{,}95,$$
$$a_1 = 11{,}25, \quad a_2 = 97{,}34, \quad a_3 = 518{,}5, \quad a_4 = 1868.$$

Für mittlere und größere p sind wegen der großen Exponenten die Terme 3 und 4 schon Null geworden, so daß man die Terme 1 und 2 dem dort gut bekannten Kurvenverlauf anpassen muß. Die Terme 3 und 4 bestimmen sich dann aus dem Kurvenverlauf bei kleinen Werten von p. Nur in ihnen kommt also die besprochene Unsicherheit zum Ausdruck.

Wir führen nun in Gleichung (6) eine neue Variable t mittels

$$1 - \cos\vartheta = 2\sin^2\frac{\vartheta}{2} = t, \quad \sin\vartheta\, d\vartheta = dt$$

ein. Sie hängt mit p nach Gleichung (3) durch

$$p = \tfrac{1}{2}\alpha^2 Z^{-2/3} t$$

zusammen. Es wird also

$$\frac{1 - f(p)}{p} = \Sigma c_i e^{-b_i \alpha^2 t}$$

mit

$$b_i = \tfrac{1}{2} Z^{-2/3} a_i.$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4) erhalten wir schließlich

$$\varkappa(W) = 1 + \frac{m Z^{1/3} e^2}{2h^2 \varrho} \int_0^2 dt \cdot (1 - t)\, \Sigma c_i e^{-b_i \alpha^2 t} \cdot \cos 2\pi\alpha\varrho t.$$

Die Ausführung der Integration ergibt

$$\varkappa(W) = 1 + \frac{m Z^{1/3} e^2}{2h^2 \varrho} \Sigma \frac{c_i}{(b_i\alpha^2)^2 + (2\pi\alpha\varrho)^2} \Bigg[b_i \alpha^2 - \frac{(b_i\alpha^2)^2 - (2\pi\alpha\varrho)^2}{(b_i\alpha^2)^2 + (2\pi\alpha\varrho)^2}$$
$$- \left(2\pi\alpha\varrho + 2\frac{b_i\alpha^2 \cdot 2\pi\alpha\varrho}{(b_i\alpha^2)^2 + (2\pi\alpha\varrho)^2}\right) e^{-2b_i\alpha^2} \sin 4\pi\alpha\varrho$$
$$+ \left(b_i\alpha^2 + \frac{(b_i\alpha^2)^2 - (2\pi\alpha\varrho)^2}{(b_i\alpha^2)^2 + (2\pi\alpha\varrho)^2}\right) e^{-2b_i\alpha^2} \cos 4\pi\alpha\varrho \Bigg]. \qquad (8)$$

In Fig. 2 haben wir den Verlauf von $\varkappa(W) - 1$ für $\varrho = 1{,}98$ Å und $Z = 17$ eingetragen. Dabei ist als Abszisse die Energie W, in Volt gemessen, benutzt. Man sieht zunächst, daß in der Tat Schwankungen auftreten, die in der Nähe der Hauptkante am größten sind, um mit wachsendem W abzunehmen, bis sie bei $W = 150$ Volt kaum mehr wahrnehmbar sein

dürften. Aus Gleichung (8) folgt auch unter Benutzung der Werte a_i, daß, wie oben behauptet, der oszillierende Anteil, welcher von den Termen $i = 3$ und 4 der Summe herrührt, bei 10 Volt schon unterhalb 0,5% abgeklungen ist. Die Höhe der Schwankungen, vor allem der ersten, wird bei einem wirklichen Molekül durch die Temperaturbewegung der Kerne vermindert werden, indem eine Abplattung stattfindet. Was die Lage der Maxima, der Minima und der zwischen den Maxima und den darauf folgenden Minima gelegenen Wendepunkte betrifft, sind die betreffenden Werte W in Tabelle 1 in Volt angegeben. Darunter sind in Klammern die Werte W verzeichnet, die den aus

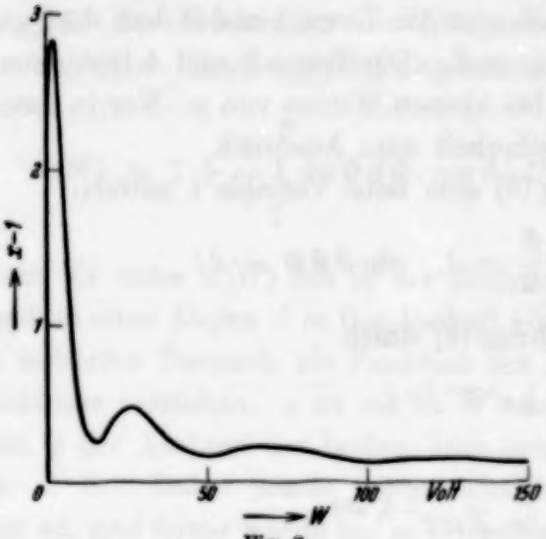


Fig. 2.

$$2\,\varrho\alpha = n - \tfrac{1}{4}, \tag{9}$$

$$2\,\varrho\alpha = n + \tfrac{1}{4}, \quad n = 1, 2, \ldots \tag{10}$$

$$2\,\varrho\alpha = n \tag{11}$$

berechneten Werten α entsprechen. Man sieht, daß für $n > 1$ eine gute Übereinstimmung herrscht.

Tabelle 1.

n	1	2	3	4
Maxima	2 (5,4)	26 (29)	68 (72)	130 (134)
Minima	15 (15)	48 (48)	102 (101)	—
Wendepunkte	9 (9,5)	37 (38)	85 (86)	—

Die Beziehung (11) für die Lage des Wendepunktes kann unter Benutzung der de Broglieschen Wellenlänge $\lambda = 1/\alpha$ auch auf die Form

$$2\,\varrho = n\lambda$$

gebracht werden. Diese Gleichung erinnert an die von Kronig[1]) untersuchten Verhältnisse bei Kristallen. Hier wird auch für gewisse Energiewerte die Absorption an der langwelligen Seite vergrößert und an der kurz-

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **75**, 191, 1932.

welligen Seite verkleinert, und zwar für diejenigen Energiewerte, deren zugehörige Wellenlängen der Bedingung

$$2\delta = n\lambda$$

genügen, wo δ einen Netzebenenabstand im Kristall bedeutet. (Dabei darf die ganze Zahl n auch hier nicht zu kleine Werte haben.) Man sieht so, wie schon beim Molekül die Erscheinungen ans Licht treten, die im Kristall voll ausgebildet werden.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung. Wir kommen zur Besprechung des experimentellen Materials. Hier sind zunächst Absorptionsmessungen von Lindh[1]) an der K-Kante von gasförmigem Cl_2 und HCl zu nennen, die wir in Fig. 3 nach Siegbahn[2]) schematisch dargestellt haben. Die Ordinate mißt dabei die Durchlässigkeit, so daß also kleine Ordinaten große Absorption bedeuten. Wie man sieht, nimmt bei Cl_2 mit abnehmender Wellenlänge die Absorption an der K-Kante plötzlich zu, geht durch ein Maximum, dann durch ein Minimum, um schließlich wieder zuzunehmen. Weitere Maxima und Minima werden nicht erwähnt. Das Minimum liegt im Abstand 7,8 Volt von der Hauptkante. Bei HCl wird nur der Sprung an der gegenüber Cl_2 etwas verschobenen K-Kante von Cl, aber keine Feinstruktur gefunden.

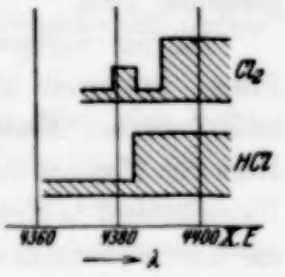


Fig. 3.

Zum Vergleich betrachten wir die Fig. 2, die sich gerade auf die bei Cl_2 anwesenden Verhältnisse, $Z = 17$, $\varrho = 1{,}98$ Å, bezieht. Letzterer Wert ist aus bandenspektroskopischen Untersuchungen bekannt[3]). Man sieht auch hier, daß die Absorption erst durch ein Maximum, dann durch ein Minimum, und zwar im Abstand von etwa 14 Volt von der Hauptkante geht. Der qualitative Verlauf stimmt also, die quantitative Abweichung ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß so dicht bei der Hauptkante die in der Theorie gemachten Voraussetzungen nur ungenügend erfüllt sind. Daß Lindh die folgenden, viel weniger ausgesprochenen Maxima und Minima nicht angibt, ist nicht verwunderlich. Auch die Abwesenheit einer Feinstruktur bei HCl können wir deuten, wenn wir bedenken, daß das H-Atom wegen seiner geringen Kernladung nur wenig streut.

Neben den Lindhschen Messungen liegt noch eine Untersuchung von Hanawalt[4]) an mehratomigen Verbindungen in Dampfform vor, und zwar

[1]) A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923.
[2]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 1931, S. 279.
[3]) A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 629, 1929.
[4]) J. D. Hanawalt, Phys. Rev. **37**, 715, 1931.

an den folgenden Kanten: K-Kante von As in Arsendampf, AsH_3, $AsCl_3$, As_2O_3; K-Kante von Se in Selendampf und SeO_2; K-Kante von Br in Br_2, HBr, $AsBr_3$; L-Kanten von Hg in $HgCl_2$. In den meisten Fällen wurde eine Struktur der Absorptionsbanden gefunden. Doch wissen wir zu wenig über Gestalt und Größe der betreffenden Moleküle, um einen Vergleich mit der Theorie durchführen zu können. Auch gibt Hanawalt nicht die genaue Lage der Maxima und Minima, sondern nur Bereiche stärkerer und geringerer Absorption an. Interessant ist, daß bei den Wasserstoffverbindungen AsH_3 und BrH ebenso wie bei HCl keine Feinstruktur gefunden wird.

Die im vorigen Paragraphen erhaltenen Ergebnisse führen zu der Frage, inwieweit Messungen an der Feinstruktur zur Bestimmung der interatomaren Abstände im Molekül benutzt werden können. Denn die Lage der Maxima und Minima wird ja, wie wir sahen, wesentlich durch den Kernabstand bedingt, indem sie um so mehr zusammenrücken, je weiter die Kerne voneinander entfernt sind. Bis jetzt liegen an molekularen Gasen nur die oben erwähnten Messungen vor, die zu roh sind, um auf diese Frage eine entscheidende Antwort geben zu können. Es dürfte sich deshalb empfehlen, möglichst genaue Messungen der Feinstruktur an einem Molekül vorzunehmen, dessen Kernabstände, etwa aus Bandenspektren oder aus interferometrischen Messungen mit Röntgenstrahlen, bekannt sind. Wenn sich die Methode der Feinstruktur dabei zu Abstandsbestimmungen als geeignet erweist, dürfte sie vielleicht sogar in manchen Fällen gegenüber den Beugungsmethoden Vorteile besitzen. Bekanntlich fällt nämlich in den Beugungsbildern die Intensität mit zunehmendem Beugungswinkel sehr schnell ab, und das hat zur Folge, daß bei leichteren Substanzen überhaupt keine Maxima und Minima im Beugungsbild erscheinen, sondern nur noch seitliche Ausbuchtungen des Intensitätsabfalls[1]). In der Feinstruktur dagegen ergeben auch leichtere Elemente Maxima und Minima, wie die Hanawaltschen Messungen an SeO_2 zeigen.

Herrn Dr. Kronig möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse bei ihrer Ausführung meinen besten Dank aussprechen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

[1]) Siehe z. B. H. Gajewski, Phys. ZS. **33**, 122, 1932.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Eine Eichmethode für eine Normallampe mit Linienspektrum.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Es wird eine Methode zur energetischen Eichung einer Lichtquelle mit Linienspektrum angegeben.

1. Für viele Probleme ist bekanntlich[1]) notwendig, über eine Lichtquelle (Normallampe), die Strahlung verschiedener Wellenlänge mit bekannten Intensitätsverhältnissen oder absoluter Intensität emittiert, zu verfügen. Bis jetzt wurden fast immer Normallampen mit kontinuierlichen Spektren gebraucht (Wolframdraht- oder Bandlampen oder schwarzer Körper). Im Prinzip kann man zu diesem Zweck ebensogut eine geeignete Lichtquelle mit Linienspektrum verwenden. Diese zeigt sogar manche Vorteile. Man kann z. B. eine genügende Intensität in Wellenlängengebieten bekommen, in denen die übliche Normallampe, z. B. im Ultravioletten, versagt. Durch Wahl der leuchtenden Substanz liegt eine große Zahl von Möglichkeiten, je nach Bedarf, vor.

Ein Nachteil der Lichtquelle mit kontinuierlichen Spektren ist, daß in schwachen Teilen des Spektrums das falsche Licht der stärkeren Teile sehr störend sein kann. In einem Linienspektrum spielt dieser Fehler kaum eine Rolle.

Wird eine Lampe mit kontinuierlichem Spektrum für Intensitätsvergleichungen von Linien gebraucht, so muß bekanntlich[1]) die Dispersion des verwendeten Spektralapparates in Rechnung gezogen werden. Diese Korrektur fällt bei Gebrauch einer Liniennormallampe fort.

Schließlich hat die bis jetzt übliche Methode den Nachteil, daß man das kontinuierliche Spektrum der Normallampe mit den zu messenden Linien zu vergleichen hat. Bei schmalem Spalt gibt das zu Fehlern durch Beugung im Spektralapparat Veranlassung. Auch die photographische Vergleichung von sehr schmalen Linien mit einer größeren geschwärzten Fläche ist nicht ganz einwandfrei. Beide Fehler fallen beim Gebrauch

[1]) Objektive Spektralphotometrie, im Erscheinen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.

einer Liniennormallampe ganz fort, weil bei ihren bekannten Linien dieselben Effekte wie bei den zu messenden Linien derselben Wellenlänge auftreten.

2. Die Eichung einer Liniennormallampe könnte nach der für die üblichen Normallampen ausgearbeiteten Methode[1]) geschehen. Besser und einfacher ist es aber, zwecks Ausscheiden des monochromatischen Lichtes ein Filter statt eines Monochromators zu verwenden.

Es sei die Aufgabe, das Intensitätsverhältnis zweier Linien der Intensitäten a und b zu ermitteln. Das einfachste wäre es, zwei Filter F_1 und F_2 zu besitzen, so daß F_1 nur a und F_2 nur b durchließe. Solche Filter sind aber im allgemeinen schwer zu finden; sie sind auch nicht notwendig. Es genügt schon, wenn F_1 hauptsächlich a und F_2 hauptsächlich b durchläßt, während alle anderen Linien der Normallampe ganz absorbiert werden. Die Durchlässigkeit der Filter für die Linien a und b werden in der üblichen Weise[1]) z. B. mit Monochromator und Thermoelement bestimmt. Dann mißt man mit Hilfe von Thermosäule und Galvanometer das Verhältnis der durch die Filter F_1 und F_2 durchgelassenen Strahlungsintensitäten T_1 und T_2. Da bei dieser Messung wegen deren Dispersion keine Linsen verwendet werden dürfen, benutzt man vorzugsweise eine Oberflächenthermosäule und kein Thermoelement. Es ist dann der Galvanometerausschlag größer; auch ist die Korrektur wegen ungenügender Schwärzung einfacher.

Es seien D_{1a} und D_{2a} die Durchlässigkeiten des ersten und zweiten Filters für die Linien a und D_{1b} und D_{2b} für die Linien b. Dann läßt sich das gesuchte Intensitätsverhältnis a/b aus der Gleichung

$$\frac{aD_{1a} + bD_{1b}}{aD_{2a} + bD_{2b}} = \frac{T_1}{T_2}$$

ableiten.

Werden nicht alle anderen Linien der Normallampe durch F_1 und F_2 absorbiert, sondern nur stark geschwächt, so kann man in folgender Weise deren Einfluß korrigieren. Man bestimmt das Verhältnis dieser Linien zu a und b angenähert mit einem nicht zu selektiv absorbierenden Monochromator und Thermoelement und mißt auch die Durchlässigkeit der Filter für Licht ihrer Wellenlänge. Man kann dann die betreffenden Korrektionsterme in der obenstehenden Gleichung mit beachten.

Oft läßt sich die Meßgenauigkeit erhöhen, indem das Verhältnis der Linien a und b durch ein Filter der Einheit nahe gebracht wird. Lichtquelle und dieses Filter zusammen bilden dann die Normallampe.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß nach dieser Methode die Eichung einer Normallampe gerade sehr leicht ist, wenn die Linien weit

[1]) l. c.

auseinanderliegen. So haben wir leicht das Verhältnis der Linien 5876 Å und 20582 Å einer Heliumlampe verglichen. Ist die verwendete Thermosäule absolut geeicht, so erhält man unmittelbar auch die absolute Eichung der Liniennormallampe.

3. Als Lichtquellen für das sichtbare und ultrarote Wellenlängengebiet haben wir mit Vorteil ein Helium-Geisslerrohr mit Glühkathode benutzt. Es stellte sich heraus, daß bei der Ultrarotmessung die Strahlung des erhitzten Glases sehr störend war. Wir haben darum ein Heliumrohr anfertigen lassen, bei dem die Kapillare durch ein Glasrohr umgeben war, durch das Luft geblasen wurde. Der Vorteil war nicht nur, daß die Wand der Kapillare kalt blieb, sondern es zeigte sich eine bedeutende Vergrößerung der Intensität der Linien. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß auch das Gas in der Kapillare kalt bleibt und dessen Dichte deshalb nicht durch Ausdehnen verringert wird[1]). Unsere Erfahrung war auch, daß die Konstanz der Lichtquelle durch die Kühlung bedeutend verbessert wurde, da sich kein Einfluß der Luftstörungen im Zimmer auf die Intensität der Linien, wie sie bei ungekühltem Rohr beobachtet wurde, mehr zeigte.

Auch eine Quarzquecksilberlampe, betrieben mit konstanter Spannung, haben wir nach dieser Methode geeicht.

Als Filter haben wir verschiedene Schottsche Filtergläser gebraucht, wobei oft zwei kombiniert wurden. Auch Flüssigkeitsfilter kamen zur Verwendung, und zwar wegen deren Unveränderlichkeit vorzugsweise anorganische Flüssigkeiten.

---

[1]) Diese Verringerung der Dichte erklärt zum Teil die Nichtproportionalität von Stromstärke und Intensität der Heliumlinien, wie wir sie früher in einer Arbeit mit W. Kapuscinsky publizierten. (Das Entstehen des He-Spektrums bei elektrischer Anregung. ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Das Bestehen einer Boltzmannschen Verteilung für die Bandenniveaus bei durch Elektronenstoß angeregtem Wasserstoff.

Von **L. S. Ornstein** und **A. A. Kruithof** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Es wird gezeigt, daß die Besetzung der angeregten Zustände des Wasserstoffmoleküls in der Bande AR_2 1,0 bei Anregung durch Elektronenstoß einer Boltzmannschen Verteilung entspricht. Die für die Verteilung maßgebende Temperatur ist ungefähr der Zimmertemperatur gleich und steigt bei anwachsender Stromdichte.

Durch Messungen von A. E. Lindh[1]) im hiesigen Institut ist gezeigt worden, daß die negativen Stickstoffbanden bei Anregung durch Stoß mit Elektronen definierter Geschwindigkeit eine Boltzmannverteilung zeigen, der Temperatur des feldfreien Raumes, in dem die Emission stattfindet, entsprechend.

W. R. v. Wijk bemerkte nun, daß es sehr interessant sein würde, diese Frage auch zu untersuchen für die Wasserstoffmolekülbanden, wofür Anregungskurven bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit in unserem Institut gemessen waren[2]).

Nun sind zwar theoretisch die Übergangswahrscheinlichkeiten für das Wasserstoffmolekül nicht bekannt, v. Wijk hat aber in seiner Arbeit über die Akkomodation der Rotationszustände bei Stoß mit einer Wand eine experimentelle Methode angegeben, sie zu finden.

Die von v. Wijk[3]) angegebenen Übergangswahrscheinlichkeiten in der Bande AR_2 1,0 [Bezeichnung von Mecke[4])] haben wir nun benutzt, um zu prüfen, ob eine Boltzmannsche Verteilung des oberen Niveaus vorliegt. Zwar sind durch einen später entdeckten Konstruktionsfehler des Rohres die Geschwindigkeiten nicht genau bekannt, es ist aber eine untere und eine obere Grenze für die Geschwindigkeit anzugeben. Die für die Intensitätsmessungen im Viellinienspektrum benutzten Röhren hatten die übliche Konstruktion (Glühdraht — Gitter — feldfreier Raum). Wir geben die

---

[1]) A. E. Lindh, ZS. f. Phys. **67**, 67, 1931.

[2]) L. S. Ornstein, A. A. Kruithof u. W. Dekkers, Proc. Amsterdam **34**, 610, 1931.

[3]) W. R. v. Wijk, ZS. f. Phys. **75**, 584, 1932

[4]) W. Finkelnburg u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 5, 597, 1929.

Diskussion der Resultate für einen Fall, wo die Elektronengeschwindigkeit zwischen 20 und 30 Volt lag, während der Druck (im Kenometer nach v. Rheden gemessen) 0,03 mm Hg betrug. Die Stromstärke wurde von 0,2 bis 1,5 mA auf eine Fläche von 50 mm² variiert. Um nun die Existenz der Boltzmannschen Verteilung zu prüfen, wurden die Intensitäten geteilt durch statistisches Gewicht und Übergangswahrscheinlichkeit auf logarithmischem Papier gegen die Energie der angeregten Niveaus der Moleküle aufgetragen. Die erhaltenen Punkte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf geraden Linien, woraus folgt, daß wirklich eine Boltzmannsche Verteilung der Niveaus existiert. Aus der Neigung der Geraden in Fig. 1 kann man die charakteristische Temperatur finden, die ungefähr gleich der Zimmertemperatur ist. Mit zunehmender Stromdichte steigt die Temperatur von 290° abs. bis 365° abs.

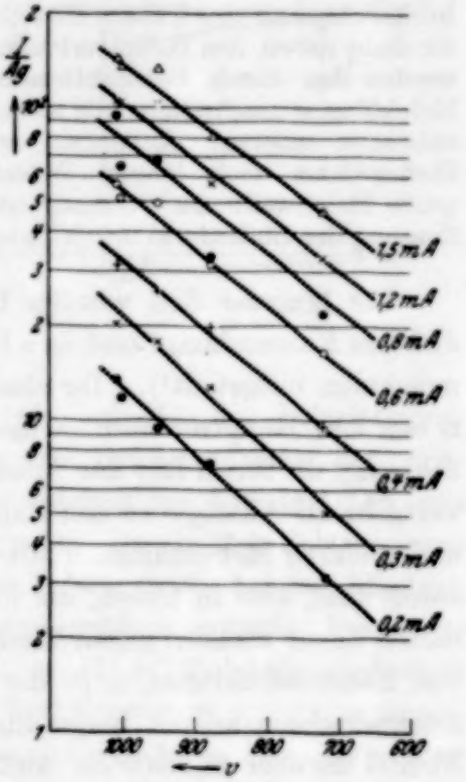


Fig. 1.

Es ist unmöglich, eine Darstellung der Intensität zu geben, wenn man versucht, den unteren Niveaus eine Boltzmannsche Verteilung zuzuschreiben.

Das Ergebnis ist sicher höchst merkwürdig, da sich bei dem angewendeten niedrigen Druck wohl kaum durch Stöße in dem angeregten Zustand Temperaturgleichgewicht einstellen kann. Die Energieaufnahme des Moleküls bei dem Elektronenstoß ist im Vergleich zur mittleren kinetischen Energie bei der Boltzmannschen Verteilung sehr groß; die Elektronenenergie bestimmt also keineswegs die charakteristische Temperatur der Bandenniveaus. Vielmehr spielt dabei die Gastemperatur, die die Verteilung der Moleküle über die unteren Niveaus bestimmt, eine ausschlaggebende Rolle. Es ist das Problem offen, welche Gesetze beim Stoß dahin wirken, diese Temperatur auch für die angeregten Rotationszustände eine Rolle spielen zu lassen.

Utrecht, 3. Mai 1932.

Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K_2, Na_2, Cs_2 und Verbreiterung von Absorptionslinien.

Von **Heinrich Kuhn** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Im Anschluß an eine frühere Mitteilung[1]) werden Absorptionsbanden beschrieben, die dicht neben den Hauptserienlinien in dichten Alkalidämpfen auftreten. Sie werden den durch Polarisationskräfte, also nicht valenzmäßig, gebundenen Molekülen zugeschrieben, die neben den echten Molekülen in merklicher Menge existieren müssen. Außerdem wird eine kantenförmige Verbreiterung der Cäsiumlinien nach langen Wellen hin beobachtet und durch die äußerst große Reichweite der Polarisationskräfte des Cäsiums gedeutet. Die Beeinflussung der Linienform durch Zusatz von Argon und Stickstoff wird untersucht.

Vor längerer Zeit wurden Beobachtungen von Absorptionsbanden in dichtem Kaliumdampf und ihre Deutung durch Annahme von Polarisationsmolekülen mitgeteilt[1]). Ihr charakteristisches Merkmal ist die Lage dicht neben den Hauptserienlinien des Atoms sowie die geringe spektrale Ausdehnung, die ihnen fast das Aussehen von Linien gibt. Sie zeigen demnach weitgehende Analogie zu den Banden, die in Quecksilber-, Zink-, Cadmium- und anderen Metalldämpfen sowie in Quecksilber-Edelgasgemischen[2]) bekannt sind, also in Gasen, die im wesentlichen einatomig sind. Das Verhalten dieser Banden gegen Temperaturänderung wie auch die Auffindung von Kantenstrukturen, z. B. der Hg_2-Bande 2540 Å und der Quecksilber-Edelgasbanden an der langwelligen Seite der Linie 2536 Å, lassen keinen Zweifel darüber zu, daß die Anfangszustände aus Molekülen bestehen, die durch Polarisationskräfte, d. h. typische Nichtvalenzkräfte, gebunden sind.

Die erwähnten, völlig analogen Banden in Alkalidämpfen weisen nun auch hier auf das Vorhandensein solcher lockerer Moleküle hin. Im Gegensatz zu den Atomen Hg, Cd, Zn, Ar usw. haben die Alkaliatome, ebenso wie Wasserstoff, die Fähigkeit, echte chemische Bindung durch Absättigung der Spinmomente miteinander einzugehen. So entstehen die Singulettgrundzustände der Moleküle Li_2, Na_2 ..., die Anlaß zu den weitgehend untersuchten Absorptionsbandensystemen der Alkalidämpfe geben. Aber außer dieser bei antiparalleler Einstellung der Spinmomente entstehenden Anziehung gibt es noch die zweite Möglichkeit der Wechselwirkung: Eine

[1]) H. Kuhn, Naturwissenschaften **18**, 332, 1930.
[2]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928; **55**, 1, 1929.

Parallelstellung der Spins und dadurch entstehende Abstoßung der Atome. In diesem Falle (Triplettzustand) verhalten sich die Alkaliatome wie Edelgase oder Quecksilber. In beiden Fällen überlagert sich den Austauschkräften eine durch wechselseitige Polarisation entstehende Anziehungskraft, die in größeren Atomabständen überwiegt. Dadurch erhält auch die Triplettpotentialkurve (Fig. 1) ein Potentialminimum, es ist also auch hier Molekülbildung möglich.

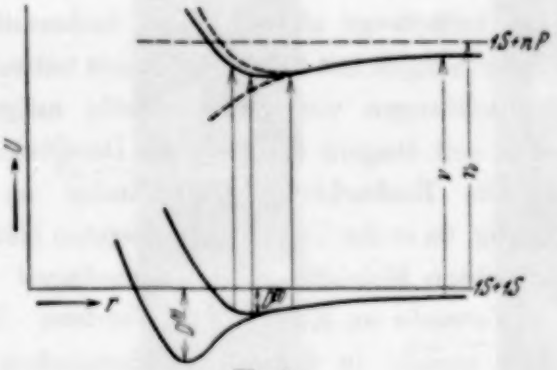


Fig. 1.

Im Falle des Wasserstoffs spielt diese Art der „unechten" Moleküle keine Rolle. Ihre Dissoziationswärme beträgt, wie Eisenschitz und London[1]) berechnet haben, nur $^1/_{4000}$ derjenigen der echten Bindung. Anders bei den Alkalien: Hier ist die Dissoziationswärme der echten Bindung ein Mehrfaches kleiner als bei H_2, die Polarisationskräfte dagegen kommen hier schon in die Größenordnung der Austauschkräfte, so daß auch die beiden Potentialmulden $D^{(1)}$ und $D^{(3)}$ von ähnlicher Größenordnung werden. Da schon Quecksilber Polarisationsmoleküle von 0,07 Volt Dissoziationswärme liefert, dürfte bei den Alkalien, die viel niedrigere Resonanzspannung, also größere optische Polarisierbarkeit haben, die Dissoziationswärme der „unechten" Moleküle mindestens 0,1 Volt betragen. Bei Cäsium, wo die Verhältnisse ganz extrem liegen, ist vielleicht die ungefähr bekannte Dissoziationswärme $D^{(1)}$ des echten Moleküls von höchstens 0,25 Volt[2]) nur wenig größer als die des Polarisationsmoleküls ($D^{(3)}$). Wir müssen also in den Dämpfen der Alkalien wirklich zwei ganz verschiedene Arten von Molekülen erwarten.

Untersucht man die Entwicklung des Absorptionsspektrums von Alkalidampf mit steigender Dampfdichte, so wird man folgendes erwarten: Zunächst erscheint die Absorption der freien Atome, dann die der echten (Singulett-) Moleküle, später die der Polarisations- (Triplett-) Moleküle und schließlich, bei sehr hohen Dichten, könnte man eine kontinuierliche Absorption erwarten, die von Atomen im Moment des Stoßes, also Quasimolekülen entsteht, wie sie z. B. im Quecksilberdampf nachgewiesen ist[3]).

---

[1]) R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 491, 1929.
[2]) R. Minkowski u. W. Mühlenbruch, ZS. f. Phys. **63**, 198, 1930.
[3]) H. Kuhn u. K. Freudenberg, ZS. f. Phys. **76**, 38, 1932.

Die Kleinheit der Dissoziationswärme $D^{(2)}$ verursacht die Zusammendrängung des Bandensystems der Polarisationsmoleküle auf einen kleinen Spektralbereich und die Lage dicht neben den Atomlinien.

Auf diesen Überlegungen beruhte im wesentlichen die schon l. c. kurz mitgeteilte Deutung der Banden, die in Kaliumdampf beobachtet wurden.

Im folgenden soll außerdem die Ausdehnung der Beobachtung auf Natrium- und Cäsiumdampf behandelt werden. Die Untersuchung ist zwar keineswegs abgeschlossen, insbesondere scheint die Aufnahme der Erscheinungen mit hoher Dispersion notwendig. Doch sollen, da inzwischen Beobachtungen von anderer Seite mitgeteilt wurden[1]), die bisherigen, schon seit langem vorliegenden Resultate wiedergegeben werden.

Die Beobachtung der Banden an höheren Seriengliedern schien günstig, da in der Umgebung der ersten Hauptserienlinien sich das Spektrum der echten Moleküle zu stark überlagert.

Versuche an Kalium und Natrium. Die Hauptschweirigkeit der Versuche besteht in der großen chemischen Agressivität der Alkalidämpfe. Da die Absorption der Polarisationsmoleküle erst bei einigen Zentimetern Dampfdruck gut beobachtbar wird, ist bei den leichteren Alkalien die Verwendung von Quarzgefäßen ausgeschlossen. Die Versuche an Kalium- und Natriumdampf wurden daher nach der Woodschen Methode mit „Gasfenster" ausgeführt: Das Metall befand sich in einem langen Eisenrohr, das nur in der Mitte erhitzt wurde. Die Diffusion an die Enden des Rohres, die durch aufgekittete Quarzfenster verschlossen waren, wurde durch Zusatz von Stickstoff oder Wasserstoff von 100 bis 300 mm Druck verhindert. Der Quarzspektrograph hatte eine Dispersion von etwa 5 Å/mm bei 2500 Å. Fig. 2 zeigt eine Absorptionsaufnahme von Kaliumdampf, die auf diese Weise erhalten wurde. Neben den Linien 3446 bis 2943 Å erscheinen deutliche Banden. Ihre Zugehörigkeit zu den Atomlinien ist unverkennbar. Die Dublettkomponenten der Atomlinien sind hier ebenso wie im Natrium nicht aufgelöst. Neben der Linie 3446 Å erkennt man[2]) auf der langwelligen Seite die Kante 3463 Å mit Abschattierung nach kurzen Wellen hin. Weiter nach langen Wellen hin schließen sich Banden an, deren Zugehörigkeit zu der Atomlinie nicht ersichtlich ist. Auf der kurzwelligen Seite tritt die schwächere Begleitbande 3434 Å auf. Die Linie 3217 Å erscheint ebenfalls von zwei Banden umgeben, einer stärkeren auf der langwelligen Seite, mit scharfer langwelliger Kante bei 3222 Å,

[1]) R. Rompe, ZS. f. Phys. **74**, 175, 1932.

[2]) Auf den Reproduktionen sind die an sich sehr deutlichen Banden natürlich nur zum Teil zu erkennen.

und einer schwächeren auf der kurzwelligen Seite bei 3213 Å. In etwas weiterem Abstande ist bei etwa 3228 Å noch eine schwache Bande erkennbar. Weniger deutlich ist die Erscheinung bei der nächsten Linie, die nur von einer Aufhellung stufenförmiger Intensitätsverteilung umgeben scheint. Die nächsten drei Linien 3035, 2992 und 2963 Å zeigen sehr deutlich, die nächste etwas schwächer, auf der kurzwelligen Seite Begleitbanden, die durch einen dunklen Zwischenraum von den Linien getrennt sind. Ihre Wellenlängen sind 3032,3; 2990,7; 2962,2; 2941,8 Å.

Fig. 3 zeigt eine entsprechende Aufnahme der Natriumdampfabsorption. Deutlich ist das Auftreten von Begleitbanden hier nur bei den Linien 2594 und 2544 Å zu erkennen, und zwar auf der langwelligen Seite bei etwa 2598,2 und 2545,7 Å. Bei den niedrigeren Seriengliedern wird das Bild ebenso wie im Kalium durch die ausgedehnten Bandensysteme der echten Moleküle kompliziert.

Der Metalldampfdruck ließ sich bei diesen Aufnahmen nicht genau feststellen. Er ist jedenfalls von etwa der gleichen Größe wie der Druck des Zusatzgases, beträgt also einige hundert Millimeter. Das Spektrum der Fig. 2 wurde mit 300 mm, das der Fig. 3 mit 150 mm Wasserstoffzusatz aufgenommen. Daß die gleichen Spektren in einer Atmosphäre von Stick-

Fig. 2.

Fig. 3.

stoff erhalten wurden, diente als Argument dafür, daß das Zusatzgas keine wesentliche Rolle für die Erscheinung spielt. Um diese Schlußfolgerung sicherzustellen und um in einem günstigeren Spektralbereich arbeiten zu können, wurde die Absorption von Cäsiumdampf ohne und mit Gaszusatz untersucht.

Versuche mit Cäsium. Gläser werden, wenn sie gut entgast sind, von Cäsiumdampf kaum angegriffen. Bei etwa 430°, d. h. bei einem Cäsiumdruck von 30 mm, erreicht aber diese Widerstandsfähigkeit schnell ein Ende, das Metall wird dann in großer Menge von der Wand aufgenommen, wobei sich das Glas braun färbt. Quarz verhält sich ebenso. Da für den vorliegenden Zweck bis an die Grenze der Widerstandsfähigkeit herangegangen werden mußte, war es nur unter Schwierigkeiten möglich, die Polarisationsmolekülbanden in reinem, gasfreiem Cäsiumdampf aufzunehmen. Vor allem konnte wegen der Beschränkung der Beobachtungsdauer nur eine mäßige Dispersion angewandt werden. Es wurde ein Rowlandgitter von 1 m Krümmungsradius in der zweiten Ordnung benutzt. Die Dispersion betrug 8,5 Å/mm. Obwohl ein Teil der hierbei gefundenen Tatsachen inzwischen schon von Rompe (l. c.) mit einer entsprechenden Versuchsanordnung gefunden worden ist, sollen die Ergebnisse im folgenden wiedergegeben werden, da sie, zum Teil infolge der größeren Auflösung, über die von Rompe hinausgehen.

Sehr augenfällig ist zunächst die ganz einseitige Verbreiterung sämtlicher Linien, die die Form von völlig scharfen Kanten mit Abschattierung nach langen Wellen angenommen haben. Der Beginn dieser Erscheinung ist offenbar die von Füchtbauer und seinen Mit-

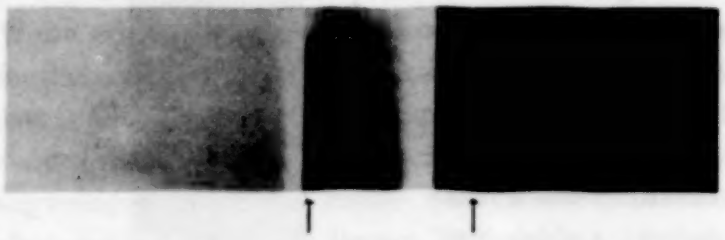


Fig. 4.

arbeitern[1]) beobachtete Unsymmetrie der Linien. Fig. 4 stellt eine etwas vergrößerte Aufnahme des Dubletts 4555,4; 4593,3 Å dar, bei einem Cäsiumdampfdruck von etwa 30 mm (ohne Gaszusatz). Auf der kurzwelligen Seite jeder Dublettkomponente ist eine Bande zu erkennen

[1]) C. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914; C. Füchtbauer u. H. Meier, Phys. ZS. **27**, 853, 1926; F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929.

(durch Pfeil gekennzeichnet). Die Originalaufnahme und die Photometerkurve zeigen, daß der Begleiter der kurzwelligen Komponente eine nach kurzen Wellen abschattierte Bande ist. Die Wellenlänge der Kante ist 4544,9 Å, die der Begleitbande der langwelligen Komponente 4590,9 Å. Weiterhin erscheint auf der kurzwelligen Seite noch eine erheblich schwächere, nach Rot abschattierte Kante bei 4526 Å. Ein merklich anderes Bild zeigt das nächste Dublett 3876,7; 3888,8 Å. Fig. 5 gibt ein Photogramm dieses

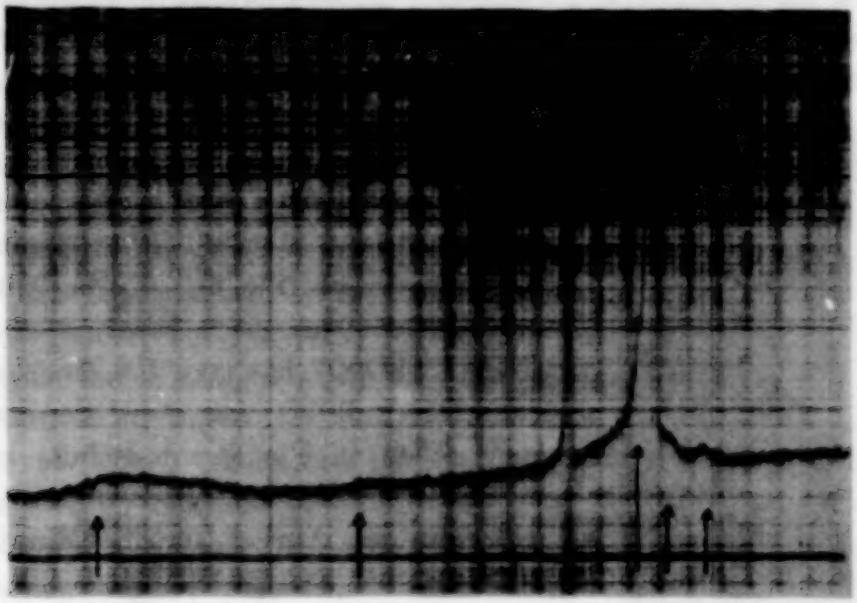


Fig. 5. → λ

Dubletts in sechsfacher Vergrößerung. Die Kantenbildung an der Linie selbst tritt zwar hier wie auch an den folgenden Dubletts in gleicher Weise auf, die stärkste Begleitbande jedoch liegt diesmal auf der langwelligen Seite der Linie. Ihre Wellenlänge ist 3878,1 Å. Auf der kurzwelligen Seite erscheinen zwei schwächere Banden bei 3875 und 3870 Å. Die drei Banden sind durch Pfeile bezeichnet. An der schwächeren, langwelligen Komponente sind die Banden nicht sicher zu erkennen. Dagegen zeigt das Photogramm weiter nach langen Wellen hin zwei Banden, die sicher reell sind[1]), deren Zugehörigkeit zu der Linie aber wegen der größeren Entfernung nicht völlig sicher ist: eine deutlich nach kurzen Wellen abschattierte Kante bei 3920 und eine diffuse, deren langwellige Grenze bei 3961 liegt. Beide sind in Fig. 5 durch Pfeile bezeichnet.

[1]) Sämtliche Banden sind durch eine große Zahl von Aufnahmen und Photogrammen gesichert. In Fig. 5 mußte die Photometerempfindlichkeit sehr klein gemacht werden, um alle Erscheinungen gleichzeitig wiederzugeben.

Einfluß von Fremdgasen. Sowohl um höhere Cäsiumdrucke erreichen zu können, als auch um den Einfluß von Fremdgasen zu untersuchen, wurde eine Anordnung konstruiert, die es gestattet, das Woodsche Verfahren der Gasfenster auch für Stoffe anzuwenden, die nur in geringer Menge zur Verfügung stehen. Es wurde dazu ein senkrecht stehendes Nickelrohr verwandt, das von unten nach oben von reinem Stickstoff oder Argon durchströmt wurde, während es in der Mitte geheizt und an den Enden gekühlt wurde. Das Cäsium befand sich auf einem als durchbohrte Platte innen angebrachten Behälter. Die Anordnung wirkt dann wie ein Rückflußkühler, der axial durchstrahlt wird. Das Ergebnis war, daß Argon von 1 Atm. Druck nur eine allgemeine Verwaschung des Spektrums bewirkte. Die Kantenbildung an der Linie war noch vorhanden, aber unschärfer. Stärker wirkte Zusatz von 1 Atm. Stickstoff (Fig. 6). Hierbei tritt eine starke Verbreiterung nach *kurzen* Wellen ein. Bei der Linie 3877 hat man den Eindruck, als ob die Bande 3875 ganz stark angewachsen wäre[1]) (Pfeil in Fig. 6). Jedenfalls ist die einseitige Verbreiterung nach *langen* Wellen ein Effekt, der typisch für die Einwirkung von Cäsium auf Cäsium ist.

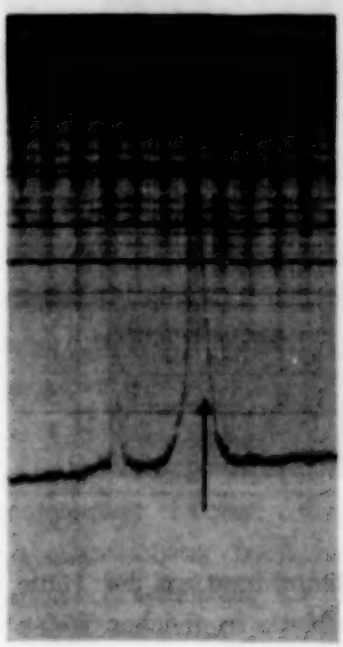


Fig. 6. ← λ

Bei dem Versuch, die Beobachtung bei höheren Dampfdichten auf höhere Serienglieder auszudehnen, trat neben den erwähnten technischen Schwierigkeiten der Cäsiumversuche die Schwierigkeit auf, daß zwischen den Seriengliedern eine allgemeine kontinuierliche Absorption erschien. Bei Natrium ist dieses Kontinuum schwach, bei Kalium so stark, daß sich fast vollständige Absorption zwischen den Linien erreichen ließ.

Deutung der Resultate. Die schon früher gegebene Zuordnung der Begleitbanden zu Polarisationsmolekülen wurde oben näher begründet. Daß die statistische Häufigkeit, mit der solche Moleküle von etwa $^1/_{10}$ Volt Dissoziationswärme vorkommen, zur Erklärung der Banden ausreicht, läßt sich größenordnungsmäßig etwa durch Vergleich mit Quecksilberdampf

[1]) Ähnliche Intensitätsverteilungen finden Füchtbauer und Mitarbeiter, die stets mit Gaszusatz arbeiten. Man vgl. z. B. die Fig. 2 bei Füchtbauer und Meier, l. c.

abschätzen. Hier ist bei 20 mm Druck die Absorption der Bande 2540 Å schon bei wenigen Zentimetern Schichtdicke gut wahrnehmbar. Der Bruchteil der Polarisationsmoleküle im Vergleich zu den Atomen ist hier[1]) einige Zehntausendstel. Tatsächlich ist die Atomabsorption bei $^1/_{10\,000}$ dieses Druckes, d. h. etwa bei Sättigungsdruck von Zimmertemperatur, noch gut wahrnehmbar, so daß die naheliegende Annahme einer gleichen Übergangswahrscheinlichkeit für Atom und Polarisationsmolekül mit den Beobachtungen im Einklang steht. Die höheren Serienglieder der Alkalien haben die gleiche Größenordnung der Übergangswahrscheinlichkeit wie die Quecksilberlinie 2536 Å. Es ist also verständlich, daß die Banden bei größenordnungsmäßig gleichen Drucken erscheinen, in den leichten Alkalien bei etwa 100 mm Druck, im Cäsium bei etwa 30 mm Druck (der Druck bei der Aufnahme Fig. 4 betrug 40 mm). Der Unterschied zwischen Cs und K bzw. Na kann vielleicht als ein Hinweis auf die größere Dissoziationswärme der Cs_2-Polarisationsmoleküle angesehen werden. Die Anfangszustände gleicher Energie (vom Niveau der freien Atome an gerechnet) der Singulettkurve sind statistisch viel seltener, einmal wegen des geringeren Gewichtes, dann wegen des kleineren mittleren Trägheitsmoments. Sie werden also keinen erheblichen Beitrag zur Absorption liefern.

Zu einem Verständnis der Einzelheiten der Bandenstrukturen reichen natürlich weder die experimentellen Befunde, noch die theoretische Kenntnis der Kraftwirkungen zwischen den Atomen (besonders im angeregten Zustand) aus. Nur einige Aussagen allgemeinerer Art lassen sich machen. Daß der Anfangszustand der Banden ein wirklicher, gequantelter Molekülzustand ist, läßt sich aus der Struktur schließen: Sie zeigt teilweise deutliche Kanten, entspricht also offenbar der Struktur der langwelligen Quecksilber-Edelgasbanden Oldenbergs und der Hg_2-Bande 2540, deren Molekülzugehörigkeit als sicher gelten kann (in beiden Fällen z. B. durch die Temperaturabhängigkeit erwiesen). Für eine Auffassung als Absorption von Stoßzuständen positiver Energie in der Weise, wie offenbar die kurzwelligen Quecksilber-Edelgasbanden zu verstehen[2]) sind, sind die Begrenzungen der Banden zu scharf. Man wird in den Banden unaufgelöste Gruppen von Einzelkanten erblicken müssen. Ein Verständnis der Zusammendrängung des Spektrums auf eine Umgebung von etwa 50 cm^{-1} neben der Linie (also etwa $^1/_{20}$ der Dissoziationswärme) ist mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips mit einigen plausiblen Annahmen möglich: Man hat (Fig. 1)

[1]) Vgl. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 616, 1930.

[2]) Vor allem wegen der von Oldenberg untersuchten Temperaturabhängigkeit. Vgl. O. Oldenberg u. H. Kuhn, Phys. Rev., erscheint demnächst.

anzunehmen, daß die Potentialkurven der Anregungszustände im Abstand r_0 ungefähr ebenso tief unter dem Atomniveau liegen wie die des Normalzustandes. Dann liefert das Franck-Condon-Prinzip mit bevorzugter Intensität Übergänge (Pfeile in Fig. 1), deren $h\nu$-Beträge um viel weniger als $D^{(3)}$ von dem der Atomlinie abweichen. Die zu einem Atomterm führende Potentialkurve spaltet natürlich bei abnehmendem r in viele Kurven auf, deren Verlauf, besonders bei der hier erforderlichen Mitberücksichtigung der Multiplettaufspaltung, theoretisch schwer zu übersehen sein dürfte. Bei der außerordentlich hohen Polarisierbarkeit der Alkalien, vor allem des Cäsiums (siehe weiter unten), ist wohl zweifellos die Annahme berechtigt, daß bei großen Kernabständen stets die als Anziehung wirkende Polarisationskraft den Charakter der Kurven bestimmt und die anderen Wechselwirkungen nur eine Aufspaltung bewirken. Die relative, gewissermaßen zufällige Lage der Potentialkurven der verschiedenen Atomniveaus gegen die des Grundzustandes bestimmt die Lage des Bandensystems auf der kurzwelligen oder langwelligen Seite der Linien.

Infolge des Nichtvalenzcharakters der Polarisationskräfte kann ein Cäsiumatom nicht nur ein, sondern mehrere andere Atome mit gleicher Energie binden. Doch können infolge der geringen statistischen Häufigkeit solche mehratomigen Moleküle sich im Spektrum erst bei noch viel höheren Drucken bemerkbar machen.

Auf andere Weise ist offenbar die einseitige Verbreiterung der Cäsiumlinien, d. h. die Bildung der äußerst scharfen Kante an der Linie selbst zu verstehen. Der unmittelbare Anschluß an die Atomlinie führt zu einer Erklärung durch ungequantelte Anfangszustände[1]). Nach der Londonschen Theorie[2]) läßt sich die Polarisationskraft zweier Cäsiumatome aufeinander aus den f-Werten des Atomspektrums berechnen. Da bei Cs nur das Resonanzdublett einen merklichen Beitrag liefert, ist die Abschätzung besonders einfach. Man findet für das Potential $E = \frac{3200}{r^6}$ Volt (R in Å). Das bedeutet, daß noch in 8 Å Abstand zwei Cs-Atome eine Energie von etwa 100 cm^{-1} aufeinander haben[3]). Ist das eine Atom angeregt, so wird es in

---

[1]) Ähnliche Überlegungen siehe z. B. I. G. Winans, Phil. Mag. **7**, 555, 1929; A. Jablonski, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931; H. Kuhn, ebenda **72**, 466, 1931; W. Weitzel, Phys. Rev. **38**, 642, 1931; H. Kuhn, u. K. Freudenberg, l. c.

[2]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930, sowie ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930; H. Margenan, Phys. Rev. **37**, 1425, 1931.

[3]) Für zwei Na-Atome findet Margenan $E = 790/r^6$ Volt.

dem gleichen Abstand wegen seiner veränderten Polarisierbarkeit eine prozentisch merklich verschiedene Energie E' haben. Vernachlässigen wir zunächst die eventuelle Mitwirkung der kinetischen Energie, so besagt das Franck-Condon-Prinzip, daß die Absorptionsfrequenz ν des Atoms um den Betrag $\frac{(E-E')}{h}$ gegen die Atomlinie ν_0 verschoben ist (vgl. Fig. 1), also um einen merklichen Bruchteil von 100 cm^{-1}, und zwar, da $E' > E$, nach langen Wellenlängen. Die Abschätzung zeigt, daß bei den hier verwandten Dichten etwa $^1/_{1000}$ der Cs-Atome Abstände von weniger als 8 Å von anderen haben. Das sind natürlich zum weitaus größten Teil nichtgequantelte Zustände „streifender" Stöße, die im Bilde der Fig. 1 nicht bis ins Minimum der Potentialmulde hineinführen. Auf diese Weise läßt sich also das beobachtete, anscheinend strukturlose Kontinuum mit scharfer Kante an der Linie gut erklären. Wie weit bei anderen atomaren Gasen mit geringerer Reichweite der Polarisationskräfte ähnliche Kantenbildungen (z. B. Hg) durch solche ungequantelte Zustände zu erklären sind, wie weit durch gequantelte Moleküle, läßt sich nicht entscheiden.

Unter allgemeinen Gesichtspunkten ist die Frage der Linienverbreiterungen kürzlich von Weisskopf wellenmechanisch behandelt worden, wobei auch die Mitwirkung der kinetischen Energie berücksichtigt wird. Rein korrespondenzmäßig kann man wohl im Sinne des Franck-Condon-Prinzips von vornherein sagen, daß die Änderung der Geschwindigkeit der schweren Kerne ebenso wie ihrer Lage sehr klein sein muß. Hieraus und mehr noch aus der Erfahrungstatsache einer sehr scharfen Kantenbildung muß man annehmen, daß unter den vorliegenden Bedingungen die Änderung der potentiellen Energie bei weitem überwiegt. Bei sehr großen Entfernungen der Atome, also für die viel schwächeren, fast symmetrischen Linienverbreiterungen bei niedrigeren Drucken, werden die an sich sehr schwachen (infolge der geringen Übergangswahrscheinlichkeit), aber langsamer mit der Entfernung abnehmenden Dipolkräfte der Energieresonanz die Polarisationskräfte überwiegen. Für diese geringen Verbreiterungen wird auch die von Weisskopf diskutierte Mitwirkung der kinetischen Energie zu berücksichtigen sein.

Daß Zusatzgase hohen Druckes die Spektren, wenigstens des Cäsiums, verändern, ist qualitativ durch die große Reichweite der Kräfte verständlich. Für die Einzelheiten, insbesondere die unterschiedlichen Wirkungen von Argon und Stickstoff lassen sich natürlich noch keine Erklärungen geben. Das Auftreten der Bande 3875 Å bei Stickstoffzusatz könnte vielleicht auf einer lockeren N_2Cs-Verbindung beruhen.

Andeutungen einer unsymmetrischen, langwelligen Verbreiterung sind auch bei den Linien von Kalium und Natrium vorhanden, doch sind sie jedenfalls weitaus schwächer als im Cäsium, was in Einklang mit der gegebenen Deutung steht.

Das S. 788 erwähnte Kontinuum ist vermutlich ein Übergang von dem echten Singulettmolekülzustand zu Abstoßungskurven oder Kurven schwacher Bindung der mittleren Atomterme. Bei Kalium kämen z. B. die zu den Atomtermen $2\,S$ und $3\,D$ führenden Kurven in Frage. Das würde sowohl die spektrale Lage des Kontinuums wie die beträchtliche Intensität (Übergänge zu nicht zu hohen Hauptquantenzahlen) erklären.

In ähnlicher Weise sind offenbar die Emissionskontinua zu erklären, die z. B. in den gewöhnlichen Flammenspektren der Alkalien auftreten und die in der Entladung in dichtem Natriumdampf von Bartels[1]) beobachtet wurden. Man wird darin analog der Winans-Stueckelbergschen Deutung des Wasserstoffkontinuums Übergänge von angeregten Molekülzuständen zu der Triplett-Abstoßungskurve des Normalzustandes sehen müssen.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Es werden an den Hauptserienlinien von Na, K und Cs bei hohen Dampfdichten in Absorption Begleitbanden gefunden.

2. Die Linien von Cs, andeutungsweise auch die von K, zeigen bei hohen Dampfdrucken asymmetrische Verbreiterung nach Rot.

3. Deutung: Die Erscheinung 1 stellt die Absorption von gequantelten Molekülen dar, und zwar von Polarisations- (Triplett-) Molekülen. Statistisch sind sie als Anhäufung infolge des Energieminimums (Boltzmannfaktor) im Sinne eines eigentlichen Dissoziationsgleichgewichts zu verstehen.

Die Erscheinung 2, die asymmetrische Verbreiterung, die gerade für Cäsium typisch ist, ist durch die enorm große Reichweite der Polarisationskräfte des Cs zu verstehen. Sie kommt statistisch dadurch zustande, daß Atompaare in einem sehr großen Abstandsbereich infolge des Franck-Condon-Prinzips zu ein und demselben Frequenzbereich beitragen. Diese Absorption beruht also wesentlich auf nicht gequantelten Stoßzuständen.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, Mai 1932.

---

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **73**, 203, 1932.

Bemerkungen über die Absorption der Resonanzlinie 2537 im Quecksilberdampf.

Von **H. Magliano** in La Plata, Argentinien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Mai 1932.)

Die scheinbar widersprechenden Messungen der Absorption der Resonanzlinie in Quecksilberdampf, die von Kunze, Kopfermann und Tietze, Zemansky und Hughes und Thomas gemacht worden sind, bestätigen und ergänzen sich gegenseitig. Die Widersprüche liegen in der Art der Ermittlung des maximalen Koeffizienten k_0 aus der gemessenen Gesamtabsorption. Es wird eine einfache Extrapolationsformel angegeben, die zeigt, daß der extrapolierte Wert von Kunze $k_0 = 5{,}78 \mp 0{,}13\ \mathrm{cm}^{-1}$ als eine untere Grenze der wirklichen Absorptionskoeffizienten für die Mitte der Linie bei 20° betrachtet werden muß.

Der Absorptionskoeffizient von Quecksilberdampf für die Resonanzlinie 2537 ist mehrmals gemessen worden, mit Ergebnissen, die stark voneinander abweichen. Es ist dabei eigentümlich, daß die neueren Messungen immer größere Werte liefern. Malinowski[1]) fand für die Mitte der Linie bei 20° C den Wert $k_0 = 3{,}11\ \mathrm{cm}^{-1}$; Orthmann[2]) 3,15; Schein[3]) 3,77; Kunze[4]) 5,2 (und für verschwindende Drucke $5{,}78 \mp 0{,}13$); Kopfermann und Tietze[5]) 5,2 und Zemansky[6]) 5,61.

Es wird hier gezeigt, daß diese starken Abweichungen nur scheinbar sind und daß man — besonders aus den drei letzten Arbeiten — eine gemeinsame untere Grenze ableiten kann, die dem extrapolierten Wert 5,78 von Kunze recht nahe kommt.

In den hier betrachteten Arbeiten wird die Intensitätsabnahme gemessen, die das Licht einer Resonanzlampe, das senkrecht zum Primärstrahl emittiert wird, in einer Quecksilberdampfschicht gegebener Dicke erleidet. Die Gesamtabsorption ist dann

$$A = 1 - J/J_0, \tag{1}$$

wenn J_0 und J die Intensitäten ohne und mit Absorptionszelle sind, wobei für Quarzabsorption. Streulicht und effektiven Dampfdruck Korrekturen

---

[1]) A. v. Malinowski, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.
[2]) W. Orthmann, ebenda **78**, 601, 1925.
[3]) M. Schein, ebenda **85**, 257, 1928.
[4]) P. Kunze, ebenda **85**, 1013, 1928.
[5]) H. Kopfermann u. W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929.
[6]) M. W. Zemansky, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.

angebracht zu denken sind. Malinowski hatte schon bemerkt, daß, wenn man für J/J_0 die Funktion $e^{-\mu l}$, also für A

$$A = l - e^{-\mu l} \tag{2}$$

ansetzt, der Koeffizient μ der Gesamtabsorption mit wachsender Dicke der Absorptionsschicht stark abnimmt. Das kommt zum Teil daher, daß die absorbierte und die absorbierende Linie endliche Breiten haben: die zentralen Frequenzen werden stärker absorbiert und nehmen an Intensität, mit wachsender Dicke, schneller ab als die Flügelfrequenzen. Dieser Effekt hängt vom Verhältnis ϱ der Breiten der absorbierten und der absorbierenden Linien ab. Die Unterschiede in den Werten von ϱ, die bei den verschiedenen Autoren möglicherweise bestanden haben, reichen aber nicht dazu aus, um die erwähnten Abweichungen zu erklären. Um diese zu verstehen, muß man bedenken, daß das Licht hinter der Absorptionszelle nicht nur aus dem nicht absorbierten Rest des ankommenden Lichtes besteht, sondern auch aus der in der Zelle sekundär reemittierten Strahlung. Wenn diese sekundäre Strahlung nicht beseitigt wird, kann ihr Einfluß auf die Messung ausschlaggebend sein. Man mißt dann immer für die Absorption zu kleine Werte. Die Reemission in der Zelle hat sicherlich die Messungen von Hughes und Thomas[1]) verfälscht und die zu kleinen Werte der ersten Arbeiten verursacht. Der Einfluß dieses sekundären Lichtes wächst mit der Dicke (besser mit der Undurchlässigkeit) der absorbierenden Schicht. Darum erhalten die Autoren, die tiefere Schichten verwenden, kleinere Absorptionskoeffizienten. Hughes und Thomas erhalten auch für kleine Dampfdichten in der Zelle bedeutend größere Werte.

Zwar haben Kunze, Kopfermann und Tietze und Zemansky versucht, den Einfluß des Sekundärlichtes möglichst zu verkleinern, und hat der erste eine besondere Korrektur dafür eingeführt. Trotzdem wachsen bei ihnen die k_0-Werte nicht linear mit der Dampfdichte (bei konstanter Schichtdicke), wie es zu erwarten wäre. Die zwei ersten Verfasser erwähnen dies ausdrücklich; der letzte nicht, aber es ist aus seiner Fig. 6 zu ersehen.

Kopfermann und Tietze versuchen die Abweichung der Linearität durch die Komplexstruktur der Resonanzlinie zu erklären, indem sie annehmen, daß das relative Verhalten der verschiedenen Komponenten vom Dampfdruck abhängen könnte. Da die Linie 2537 aus mehreren Komponenten besteht, ist es wohl a priori möglich, daß nicht alle denselben Absorptionskoeffizienten besitzen, in welchem Falle die beobachtete mittlere Absorption vom Verhältnis der Intensitäten der Komponenten im Primär-

[1]) A. L. Hughes u. A. R. Thomas, Phys. Rev. **30**, 466, 1927.

licht abhängen wird. Die Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren gemessenen Koeffizienten, die, wie hier gezeigt wird, eine recht gute ist, zeigt aber, daß es einen Sinn hat, von einem gemeinsamen Absorptionswert zu reden.

Der Grund für die Abweichung der Linearität liegt wahrscheinlich darin, daß man bis jetzt den Einfluß der Sekundäremission in der Zelle unterschätzt hat, wie ich demnächst zeigen werde. Wenn die Gesamtabsorption gemessen ist, muß man, um daraus den Wert für die Mitte der Linie zu erhalten, sich einer mehr oder weniger willkürlichen Beziehung bedienen, die die Form und Breite der Linien berücksichtigt. Da die Breite der Linien nicht direkt bestimmt wird, machen die Autoren verschiedene Annahmen darüber: Malinowski nimmt an, mindestens in erster Näherung, daß das Verhältnis ϱ der Breiten von absorbierten und absorbierenden Linien gleich Eins ist; für Kopfermann und Tietze gilt dagegen der Fall der sogenannten Linienabsorption (Tiefe der emittierenden Schicht in der Resonanzlampe gleich der Dicke der Absorptionszelle)[1]; Schein und Zemansky verwenden Formeln, die das Verhältnis ϱ enthalten, und versuchen dafür einen numerischen Wert zu berechnen. Wenn man aber auf den Fall unendlich kleiner Schichtdicken extrapoliert, reduzieren sich die Beziehungen von Malinowsky und von Kopfermann und Tietze auf

$$A = \frac{k_0 \cdot l}{\sqrt{2}} \tag{3}$$

und die von Schein und Zemansky auf

$$A = \frac{k_0 \cdot l}{\sqrt{1 + \varrho^2}}. \tag{4}$$

Beide stimmen für den Fall $\varrho = 1$ überein.

Wenn man (2) in eine Reihe entwickelt und für verschwindende Werte von l die höheren Terme vernachlässigt, erhält man aus (3) und (4)

$$k_0 = \mu \sqrt{1 + \varrho^2} \geqq \mu \sqrt{2}, \tag{5}$$

da in den betrachteten Arbeiten immer $\varrho \geqq 1$ ist.

Wäre die Absorption in einer unendlich dünnen Schicht gemessen, so könnte man unmittelbar aus (5) den Wert k_0 errechnen. Aus experimentellen Gründen kann man aber die Schichtdicke nicht beliebig verkleinern — die kleinste bisher benutzte betrug 3 mm, was noch zu viel ist —,

[1]) Die benutzte Formel ist sicher um so genauer, je kleiner die Undurchlässigkeit des Dampfes ist. Dies kann zum Teil die Abweichung von der linearen Abhängigkeit erklären.

dafür läßt sich die Dichte leicht verringern, so daß die auf 20° *reduzierte Dicke* l' beliebig klein wird. Diese kann folgendermaßen definiert werden:

$$N_{20} \cdot l' = N_x \cdot l,$$

wo N_{20} und N_x proportional den Dichten bei 20° und bei x^0 sind. Diese Reduktion ist wohl statthaft, wenn Druck und Temperatur in Resonanzlampe und Absorptionszelle dieselben sind. Das ist bei den Messungen von Zemansky der Fall gewesen. Wenn der Druck gemeinsam, aber die Temperaturen verschieden sind, begeht man bei der Reduktion einen gewissen Fehler.

In der folgenden Tabelle sind die reduzierten Längen für die hier betrachteten Messungen angegeben.

Tabelle 1.

Verfasser	Temperatur des Hg-Tropfens	A	l' in cm	$\frac{\mu}{\text{cm}^{-1}}$
Kunze	0	0,167	0,0495	3,70
	10	0,357	0,123	3,60
	15	0,484	0,198	3,35
	20	0,618	0,300	3,21
Kopfermann und Tietze	— 11	$0,11_5$	0,030	3,89
	0	0,29	0,0917	3,74
	10	0,53	0,234	3,23
	15	0,66	0,365	2,96
	20	0,74	0,540	2,50
Zemansky	0	0,370	0,126	3,67
	4,2	0,490	0,189	3,56
	12,1	0,681	0,397	2,87
	15,4	0,753	0,531	2,64
	20,0	0,840	0,792	2,31

Aus der Arbeit von Kunze sind die Werte ohne Linienformkorrektur (aus seiner Fig. 8) entnommen, da diese schon ein Teil seiner Berechnung von k_0 aus A ist.

Wenn man nun die Werte von A als Funktion von l' aufträgt, erhält man Fig. 1.

Die Werte aller Verfasser fallen auffallend gut auf dieselbe Kurve. Sie ergänzen sich gegenseitig. Die Abweichungen sind nicht größer als die experimentellen Fehlergrenzen.

Wenn man nun für jeden gemessenen Punkt den Gesamtabsorptionskoeffizienten μ nach (2) berechnet, erhält man die Werte der letzten Kolonne in der Tabelle. Als Funktion von l' aufgetragen, entsteht die Kurve von

Fig. 2, welche für $l' \to 0$ den Wert $\mu = 3{,}9$ bis $4{,}0$ liefert[1]), je nach den Gewichten, die man den einzelnen Messungen zuerkennt.

Aus (5) haben wir also

$$k_0 \geqq 4 \cdot \sqrt{2} = 5{,}66 \quad \text{bzw.} \quad k_0 \geqq 3{,}9\sqrt{2} = 5{,}52.$$

Dies stimmt mit dem extrapolierten Wert von Kunze ($5{,}78 \mp 0{,}13$) recht gut überein.

Aus den verschiedenen Messungen ergibt sich also eine gemeinsame untere Grenze für den maximalen Absorptionskoeffizienten. Der tatsächliche Wert von k_0 wird nun um so größer sein, je mehr in den benutzten

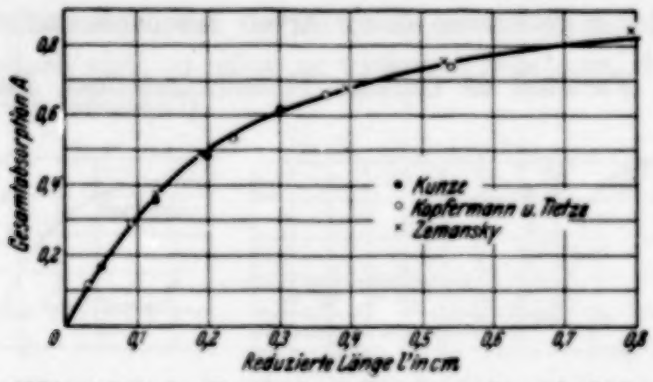


Fig. 1. Abhängigkeit der Gesamtabsorption A von der reduzierten Länge l'.

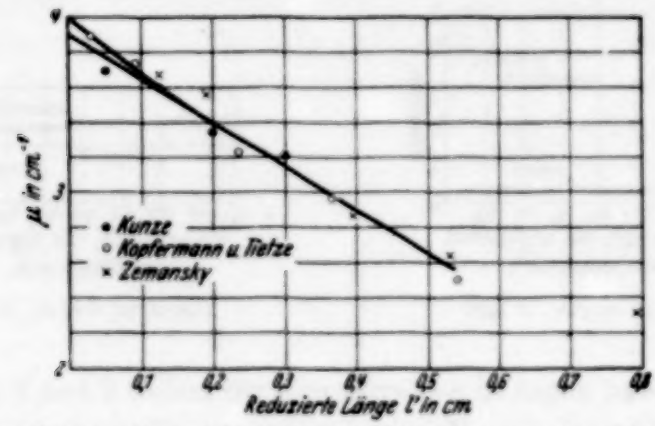


Fig. 2. Abhängigkeit des Gesamtabsorptionskoeffizienten μ von der reduzierten Länge l'.

Anordnungen ϱ von 1 abweicht. Wenn man $\varrho = 1{,}21$ ansetzt, wie Zemansky es für seine Messungen tut, erhält man

$$k_0 = 4 \cdot 1{,}57 = 6{,}28\ \text{cm}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad 6{,}12\ \text{cm}^{-1}$$

statt 5,61, wie er berechnet. Auch mit $\mu = 3{,}8$ würde man einen größeren Wert (5,9) erhalten.

[1]) Die Messungen von Hughes und Thomas führen zum selben Wert.

Zemansky schätzt, daß bei den Messungen von Kunze und von Kopfermann und Tietze $\varrho = 1{,}15$ gewesen ist. Dann wäre

$$k_0 = 4 \cdot 1{,}52 = 6{,}08\ \text{cm}^{-1} \quad \text{bzw.} \quad 5{,}93\ \text{cm}^{-1}$$

statt 5,2, wie sie berechnen.

Man muß also schließen, daß entweder $\varrho < 1{,}15$ oder $k_0 \geqq 6{,}08$ bzw. $k_0 \geqq 5{,}93\ \text{cm}^{-1}$ ist.

Die Berücksichtigung der sekundären Emission in der Resonanzlampe würde zu kleineren Werten von ϱ führen, als bis jetzt angenommen.

Herrn Prof. E. Gaviola möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle Hilfe bei der Diskussion dieser Arbeit besonders danken.

La Plata, Facultad de Ciencias Físicomatemáticas, Dezember 1931.

Die Ionisation von Argon und Neon durch neutrale Argonstrahlen.

Von **Otto Beeck**[1]), zurzeit in Pasadena (Calif.).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1932.)

Kallmann und Rosen[2]) haben gezeigt, daß sich neutrale Strahlen bekannter Geschwindigkeit durch Umladung erzeugen lassen. Die ionisierende Wirkung solcher neutralen Argonstrahlen wurde in Argon und Neon untersucht. Die Versuche stellen insofern Vorversuche dar, als von der Messung der Intensität des Argonstrahles einstweilen abgesehen wurde. Sie führen jedoch auch so schon zu wichtigen Schlüssen, die einer kurzen Mitteilung wert scheinen[3]).

Fig. 1. Argon (120 Volt) in Argon.

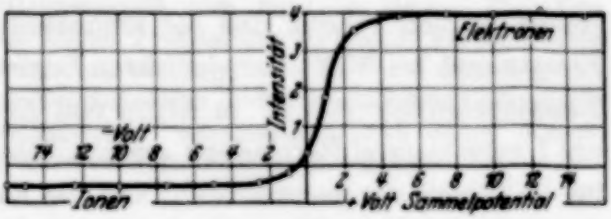


Fig. 2. Argon (120 Volt) in Neon.

Fig. 3. Argon in Argon.

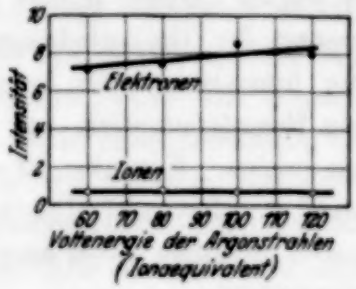


Fig. 4. Argon in Neon.

Die Fig. 1 und 2 stellen für Argonstrahlen in Argon bzw. Argonstrahlen in Neon die im Ionisationsraum erzeugten Mengen langsamer Elektronen und Ionen dar in Abhängigkeit vom Sammelpotential. Die Fig. 3 und 4 zeigen die relative Intensität der erzeugten langsamen Elektronen- und Ionenmengen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Atomstrahlen bei genügend großem Sammelpotential (Sättigung).

---

[1]) Willi G. Kerckhoff Fellow am California Institute of Technology.

[2]) H. Kallmann u. B. Rosen, ZS. f. Phys. **61**, 61, 1930; **64**, 806, 1930; Naturwissenschaften **18**, 867, 1930.

[3]) Vgl. auch O. Beeck, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 311, 1932.

Im Falle Argon in Argon deutet die fast gleiche Ausbeute an Elektronen und Ionen zum mindesten darauf hin, daß nur wenige positive Teilchen das Kondensatorfeld im Ionisationsraum verlassen, während im Falle Argon in Neon offensichtlich die bewegten Argonarten ionisiert werden und zum größten Teil als Argonionen den Ionisationsraum verlassen. Dies ist im Einklang mit einfachen kinetischen Betrachtungen, wonach der mittlere Ablenkungswinkel der schweren bewegten Argonatome beim Zusammenstoß mit den leichteren ruhenden Neonatomen klein gegen den mittleren Ablenkungswinkel von Argon in Argon, in welchem Falle wir außerdem beiden Stoßpartnern gleiche Ionisationswahrscheinlichkeit zuschreiben müssen, und daher nicht von der Ionisation der ruhenden oder bewegten Teilchen sprechen können. Diesem Ergebnis ist das gemeinsame Resultat übergeordnet, daß die ionisierende Wirkung der Argonatome im Bereich von 50 bis 120 Volt Energie nahezu konstant ist. Da nun kürzlich[1]) gezeigt werden konnte, daß das argonähnliche Gebilde K^+ mit scharfem Einsatz erst bei 96 Volt zu ionisieren beginnt, ist die große Differenz der Einsatzpotentiale von K^+ in Argon und Argon in Argon lediglich auf die um 1 verschiedene Kernladung zurückzuführen. Dies Ergebnis ist wichtig für die Theorie des Ionenstoßes[2]); und das Experiment ist ursprünglich aus diesem Grunde auf Veranlassung von Prof. Zwicky begonnen worden. Es führt jedoch darüber hinaus zu weiteren Schlüssen, unter denen die Beeinflussung der Gasentladungsfrage besonders wichtig scheint. Der Anteil der Ionisation durch Ionenstoß konnte nämlich nach Auffindung der hohen Einsatzpotentiale nur eine untergeordnete Rolle bei der Gasentladung spielen. Nun aber ist es augenscheinlich, daß beim ersten Zusammenstoß das Ion neutralisiert wird und als neutrales Teilchen selbst bei kleineren Energien einen ausgiebigen Ionisator darstellen kann.

---

[1]) O. Beeck, Ann. d. Phys. (5) **6**, 1001, 1930; O. Beeck u. C. J. Mouzon, ebenda (5) **11**, 858, 1931.

[2]) Es sei verwiesen auf: W. Weizel u. O. Beeck, ZS. f. Phys. **76**, 250, 1932; F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 314, 1932.

Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide.

I. HgJ_2.

Von **K. Wieland** in Bristol.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1932.)

Das bis 1500 Å verfolgte Absorptionsspektrum von dampfförmigem HgJ_2 besteht außer aus zwei oder drei diskontinuierlichen Bandenspektren aus vier kontinuierlichen Gebieten, deren Bedeutung auf Grund von Fluoreszenzversuchen weitgehend geklärt werden kann. Bei Lichteinstrahlung (ν_a) in die drei kurzwelligen Kontinua erhält man je ein zweiatomares Fluoreszenzbandenspektrum (ν_f) infolge optischer Dissoziation nach folgender Gleichung:

$$HgJ_2 + h\nu_a = HgJ^* + J, \quad HgJ^* = HgJ + h\nu_f,$$

wobei $h\nu_a - h\nu_f \geqq Q_1$ (Dissoziationsenergie von $HgJ_2 \rightarrow HgJ + J$). Das langwelligste Kontinuum, das mit keiner Fluoreszenz verknüpft ist, wird einer Dissoziation in $HgJ + J'$ zugeschrieben, im Gegensatz zu der Auffassung von Butkow, der dieses Absorptionsgebiet mit einem Zerfall in unangeregte Produkte verbindet. Auf Grund der vorliegenden Untersuchung muß daher dampfförmiges HgJ_2 als Atommolekül aufgefaßt werden.

1. Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Sponer[1]) die Bildungswärmen einiger Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide berechnet, ohne indessen die Frage nach der Bindungsart (Atom- oder Ionenbindung) entscheiden zu können. Kondratjew[2]), der in einer gleichzeitig veröffentlichten Arbeit wesentlich dieselben Ziele wie Sponer verfolgt, kommt zu dem Schluß, daß die dampfförmigen Quecksilberhalogenide (im folgenden generell mit HgX_2 bezeichnet) als Atommoleküle anzusprechen seien. Eine entgegengesetzte Auffassung vertritt Butkow[3]), der aus seinen Absorptionsmessungen auf Ionenmoleküle schließen will. Beide Autoren machen von der naheliegenden Annahme Gebrauch, daß die von Franck und Mitarbeitern[4]) für zweiatomige Gasmoleküle, insbesondere für Metallhalogenide (MeX) aufgestellten Regeln weitgehend auf die dreiatomigen Metall-

[1]) H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931.

[2]) V. Kondratjew, ebenda S. 470.

[3]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931. Diese Arbeit, die sich mit einem Teil der vorliegenden Untersuchung deckt, ist erst nach meinem Wegzug aus Göttingen im Druck erschienen. Abweichungen konnten deshalb nicht mehr nachgeprüft werden.

[4]) J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck u. H. Kuhn, ebenda **43**, 165; **44**, 607, 1927.

halogenide übertragen werden können. Danach ist HgX_2 als Ionen- bzw. als Atommolekül aufzufassen, je nachdem das langwelligste kontinuierliche Absorptionsgebiet zu einem Zerfall in $HgX + X$ bzw. in $HgX + X'$ führt[1]). Dieser Regel kommt indessen nur beschränkte Gültigkeit zu, da auch Atommoleküle in unangeregte Zerfallsprodukte dissoziieren können[2]). Hingegen spricht ein Zerfall in ein angeregtes und ein normales Produkt unbedingt gegen Ionenmoleküle. In Analogie zum zweiatomigen MeX darf nun angenommen werden, daß auch bei (HgX) X das metastabil angeregte Halogen X' als erstes angeregtes Dissoziationsprodukt erhalten wird. Die nächst höheren Dissoziationsstufen werden statt zu angeregten Metallatomen hier zu angeregten Molekülen HgX^* führen, die sich durch Fluoreszenzbanden bemerkbar machen können, wie dies auch von Terenin beobachtet worden ist[3]).

In der vorliegenden Untersuchung werden die Tereninschen Fluoreszenzversuche zunächst an dampfförmigem HgJ_2 ins Schumanngebiet (bis λ 1500) ausgedehnt und durch entsprechende Absorptionsmessungen ergänzt. Hierbei bestätigt sich die Vermutung von Kondratjew, daß dampfförmiges HgJ_2 als Atommolekül aufzufassen ist.

II. Apparatur.

Zur Ermittlung der Absorption bis herab zu 1500 Å ist die von Schmidt-Ott a. a. O. beschriebene Apparatur[4]) unverändert übernommen worden. Wie dort wurden die Salze in hochevakuierte, an den Enden zu dünnwandigen Fenstern ausgebildete Quarzgefäße von 4 bis 5 cm Länge eingeschmolzen und im elektrischen Ofen auf den gewünschten Dampfdruck gebracht. Als Spektrograph diente ein kleiner, von Cario und Schmidt-Ott konstruierter Flußspatprismenapparat[5]), dessen Dispersion bei 1850 25 Å/mm betrug. Für sämtliche Aufnahmen wurden ölsensibilisierte Hauff Ultra Rapid-Platten verwendet.

---

[1]) Daß HgX_2 in $HgX + X$ und nicht etwa in $Hg + 2X$ dissoziiert, hat schon Terenin (vgl. weiter unten) aus seinen Fluoreszenzversuchen geschlossen.

[2]) Der von G. Herzberg u. W. Heitler diskutierte Fall sich überschneidender Potentialkurven (ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929) ist bekannt. Nach einer neueren Untersuchung von W. G. Brown (Phys. Rev. **38**, 1179, 1187, 1931) zeigen ferner die Nicht-Ionenmoleküle J_2 und Br_2 eine ultrarote Absorptionsstufe, die zu normalen Atomen führt.

[3]) A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927.

[4]) H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 728, 1931. Für die Überlassung der sorgfältig justierten Apparatur sowie für manchen nützlichen Wink möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. Schmidt-Ott bestens danken.

[5]) G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 719, 1931.

Die zur Fluoreszenzuntersuchung benutzte Apparatur ist in Fig. 1 abgebildet. Die Lichteinstrahlung besorgte ein kräftiger, kondensierter Funke, der in einer schwach strömenden, bis etwa λ 1400 durchlässigen Stickstoffatmosphäre[1]) brannte. Dadurch konnte die komplizierte Vakuumfunkenanordnung umgangen werden. Der übrige Teil der Apparatur mit dem Fluoreszenzgefäß ließ sich mittels des Dreiweghahns D und der eingekitteten Flußspatlinse vom Funkenkolben vakuumdicht abschließen, um evakuiert oder — für Filterzwecke — mit Luft von geeignetem Druck gefüllt zu werden. Einzelheiten der Anordnung sowie Größenverhältnisse können aus Fig. 1 abgelesen werden.

Die Fluoreszenzstrahlung wurde bei einer mittleren Expositionszeit von 2 Stunden mit einem lichtstarken Quarzspektrographen kleiner Dispersion photographiert. Da vor allem die Dissoziationsfluoreszenz untersucht werden sollte, rechtfertigte sich in unserem Falle die Benutzung eines Quarzspektrographen. Denn da das kurzwelligste, durch dünnwandiges Quarz eingestrahlte Licht einer Energie von 8,5 Volt und die Dissoziationsenergie von HgJ_2 2,2 Volt entspricht, so kann die Dissoziationsfluoreszenz im günstigsten Falle bis 1950 Å (6,3 Volt) reichen. Auf das Studium der im Schumanngebiet liegenden Resonanzfluoreszenz wurde von vornherein verzichtet. Deshalb hatte das aus Quarz gefertigte Fluoreszenzgefäß nur in Richtung des einfallenden Funkenlichtes dünnwandige Fenster.

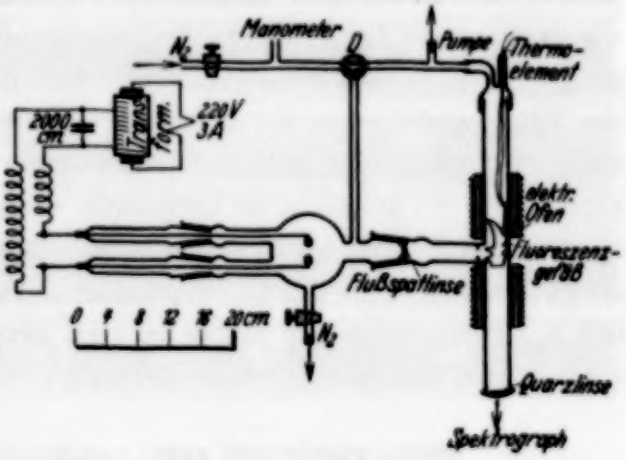


Fig. 1. Apparatur zur Fluoreszenzerregung im Schumanngebiet.

Nicht ganz einfach war die Ermittlung der die Fluoreszenz erregenden Funkenlinien. Da die Benutzung eines lichtstarken Flußspatmonochromators aus ersichtlichen Gründen ausgeschlossen war, blieb nur die Verwendung von Filtern übrig. Angaben über die hier hauptsächlich gebrauchten Filter enthält Tabelle 1 (obere Hälfte). Durch geeignete Kombination dieser Filter mit verschiedenen Funken entsprechend der Zusammenstellung von Tabelle 1 (untere Hälfte), die nur die stärksten Funkenlinien berücksichtigt,

[1]) Von der Firma Osram (Berlin) in Stahlbomben bezogen.

Tabelle 1.

Nr.	Filter	Optisch durchlässig bis
0	dünnes Quarzfenster	1450 Å
I	Luft $\begin{cases} p = 20 \text{ mm} \\ d = 12 \text{ cm} \end{cases}$	$\sim$ 1700
II	Luft $\begin{cases} p = 740 \text{ mm} \\ d = 24 \text{ cm} \end{cases}$	1850
III	Kalkspat (d = 0,4 cm)	2050

Zn: 2104, 2064 III	2026, II	1822 I	1590, 1486, 1477
Ca: 2113, 2104 III	1851, 1840 II	1815, 1742 I	1555,
Al: 2269, 2094 III	1990, 1936, 1855 II	1766, 1722 I	1671, 1606
Cd: 2195, 2144 III	1942, 1874, 1844 II	1748, 1707 I	1669, 1560
Mg: III	2028, II	1754, 1735 I	

erreicht man eine leidlich gute Abgrenzung des Spektralbereichs 2100 bis 1500 Å. Die hinter einer Wellenlänge stehende römische Ziffer kennzeichnet die letzte starke Linie, welche das betreffende Filter noch durchläßt. Eine gewisse Unsicherheit wird einerseits durch die zum Teil unscharfe Grenze der Filter, andererseits durch das unvermeidliche Auftreten der Stickstoffdubletts 1743/45 und 1493/95 Å sowie zahlreicher schwacher Funkenlinien verursacht. So konnte z. B. festgestellt werden, daß der Zn-Funke in Verbindung mit Filter II auch noch unterhalb 2026, bis etwa λ 1900 fluoreszenzerregend wirkt. Durch Wahl verschiedener Funken läßt sich jedoch schließlich ein Erregungsgebiet immer so weit abstecken, daß es mit dem entsprechenden Absorptionsgebiet identifiziert werden kann.

III. Resultate.

1. Absorption. Dreiatomiges Quecksilberjodid HgJ_2 zeigt mit zunehmendem Dampfdruck[1]) sieben oder acht verschiedene Absorptionsgebiete, die Fig. 2 erkennen läßt. Die angeschriebenen Wellenlängen beziehen sich auf die jeweils bei niedrigstem Druck gemessenen Intensitätsmaxima. Kontinuierliche Gebiete sind mit *a*, *b*, *c* und *d*, diskontinuierliche mit α und β bezeichnet worden. Von kurzen Wellen kommend breitet sich ein weiteres, wahrscheinlich kontinuierliches Gebiet *e* und oberhalb 1600 Å möglicherweise noch ein diskontinuierliches aus, dessen Struktur aber durch das Viellinienspektrum von H_2 verdeckt wird. Die Schwingungszahlen (in cm^{-1}) sowie die okular geschätzten Intensitäten (eingeklammerte Zahlen) der Banden von α und β finden sich in Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) Aus der Temperatur nach Landolt-Börnsteins Tabellen ermittelt.

Wie man aus Fig. 2 erkennt, können die einzelnen Absorptionsgebiete oft nur innerhalb eines kleinen Druckintervalls beobachtet werden. Dies fällt besonders für Gebiet c auf, das bei $p = 2$ mm (170° C) erst schwach erscheint und bei 5 mm (185°) bereits von d und β überstrahlt wird. Ähnlich verhält es sich mit Gebiet α, dessen Bandenstruktur nur innerhalb des Druckbereiches von 2 bis 4 mm deutlich festgestellt werden kann und wohl deshalb von Butkow (l. c.) übersehen worden ist. Mit Beschränkung auf

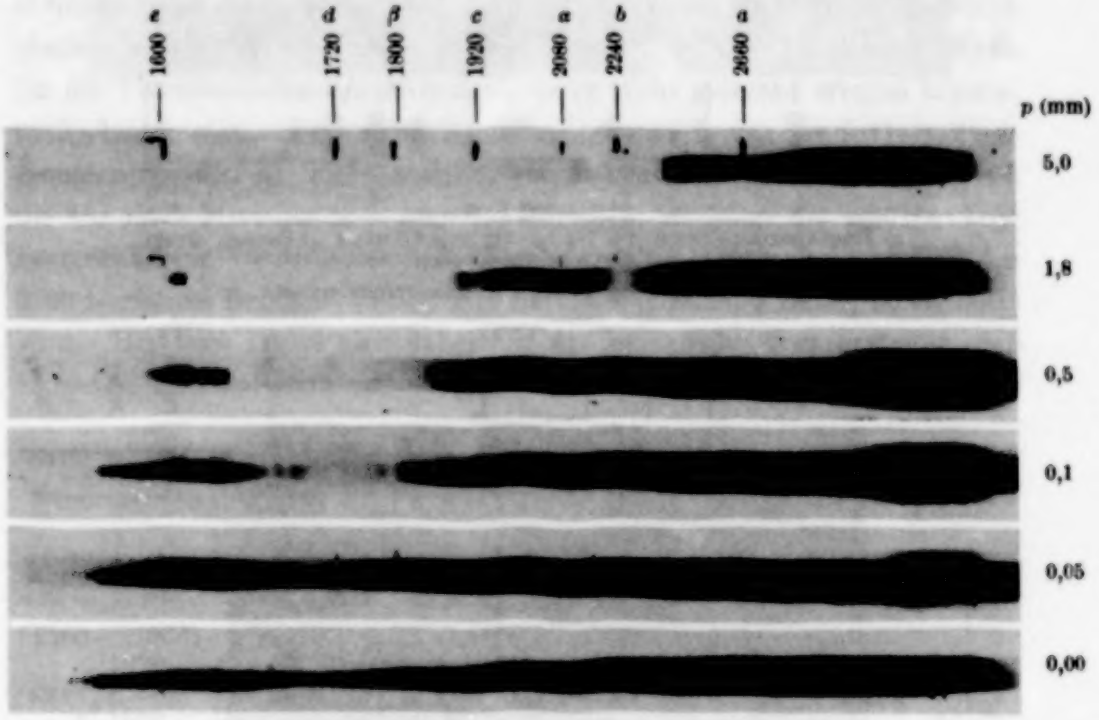


Fig. 2. Absorptionsspektrum von HgJ_2. Vergrößerung 1,8 fach.

Quarzoptik findet er nämlich drei kontinuierliche Absorptionsmaxima bei 2080, 2240 und 2680 Å, die ersichtlich mit unseren Gebieten α, b und a übereinstimmen.

Tabelle 2.

Gebiet a: (Bandenmitte)	47650 (5), 47805 (5), 47940 (3), 48055 (2) cm^{-1}
Gebiet β: (kurzw. Kante)	56760 (0), 56630 (0), 56550 (0), 56405 (1), 56250 (1), 56085 (1), 55930 (1), 55740—55690 (5), 55640—55595 (5), 55540—55460 (5), 55360—55240 (5), 55175—55100 (2).

2. Fluoreszenz. Bestrahlt man HgJ_2 bei einem Dampfdruck von 0,2 mm aufwärts mit dem ungefilterten Al-Funken, so erhält man das in Fig. 3a abgebildete Fluoreszenzspektrum. Bis auf die Quecksilberlinie 2537 besteht es ausschließlich aus Bandenspektren, die sich in vier

verschiedene Systeme *B, C, D* und *E* einteilen lassen und die mit den im Geisslerrohr erregten Emissionsbanden[1]) identisch sind. (Das in Fig. 3b

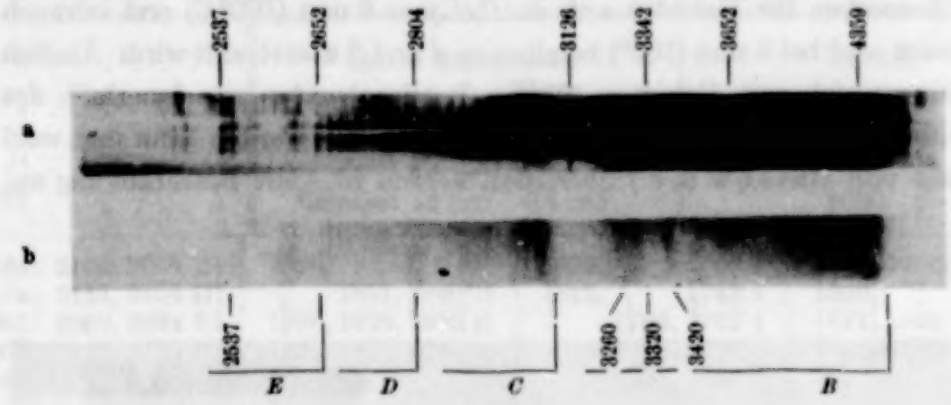


Fig. 3.
a) Fluoreszenzspektrum von HgJ_2, mit ungefiltertem Al-Funken erregt (frei von Streulinien).
b) Emissionsspektrum, im Geisslerrohr erregt.

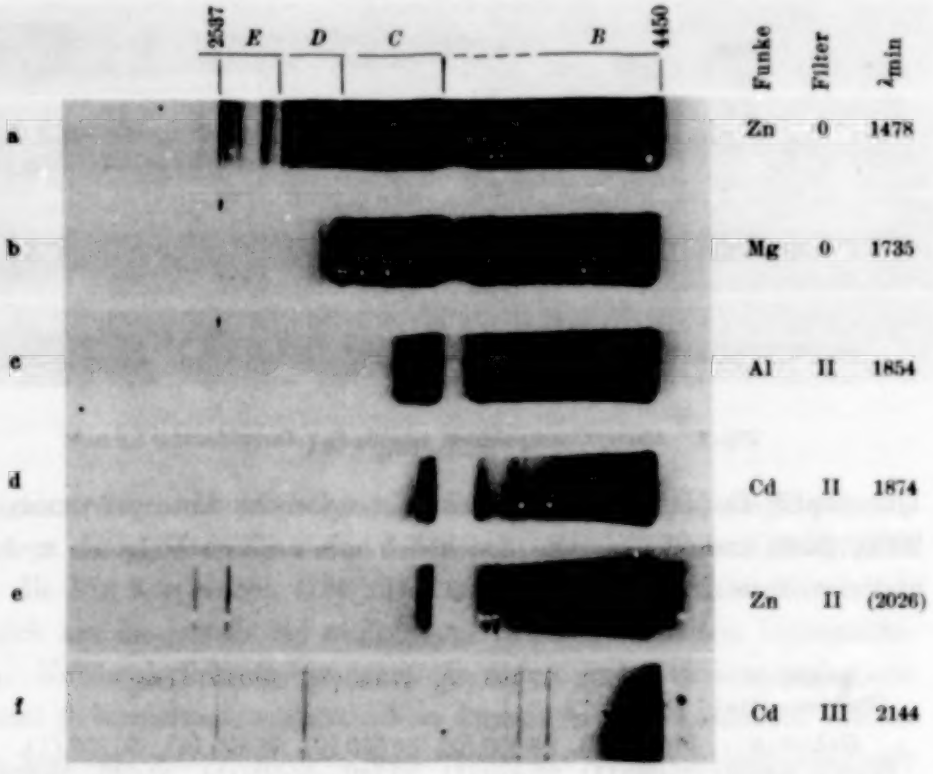


Fig. 4. Fluoreszenzspektrum von HgJ_2 bei Erregung mit verschiedenen Wellenlängen. Streulinien sind durch Punkte markiert. Vergrößerung 3 fach.

wiedergegebene Emissionsspektrum unterscheidet sich vom Fluoreszenzspektrum nur durch das Auftreten der Quecksilberbogenlinien.) Durch

[1]) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 77, 1929.

schrittweises Abschneiden der eingestrahlten Funkenlinien können die einzelnen Bandensysteme stufenartig getrennt angeregt werden, wie Fig. 4 erkennen läßt. Nach der in Tabelle 4 angegebenen Weise lassen sich die verschiedenen Erregungsgebiete befriedigend abgrenzen und mit entsprechenden Absorptionsgebieten identifizieren.

Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Für die langwelligen Erregungsgebiete *a* und *b* sind die genaueren, mit Hilfe eines Quarzmonochromators ermittelten Werte von Terenin eingetragen worden. Terenin glaubte allerdings, daß diese beiden Erregungsgebiete in gleicher Weise für die Fluoreszenzbanden *B* und *C*, die er nicht getrennt erregen konnte, maßgebend seien. Daß diese Annahme, die auch von Lederle[1]) übernommen worden ist, nicht zutrifft, erkennt man unmittelbar aus Fig. 4f, die nur noch Fluoreszenz *B* zeigt[2]). Unrichtig ist ferner die von Butkow vorgeschlagene Deutung, wonach das langwellige, schwach sogar noch bis 2260 reichende Erregungsgebiet mit Absorptionsgebiet α (2080) identifiziert wird. Butkow stützt sich dabei auf die irrtümliche Voraussetzung, daß Gebiet α kontinuierlich sei.

Tabelle 3.

Erregungsgebiet	Absorptionsmaximum (ν_a)			Fluoreszenz (ν_f)		$h(\nu_a - \nu_f) \geqq Q_1$	Deutung
λ		λ	Volt	λ	$\nu_{0,0}$ (Volt)	Volt	
—	*a*	2660	4,6	[J ($2\,^2P_{1/2}$) 0,94]		(3,7)	Hg J + J′
2260—2100[3])	*b*	2240	5,5	*B* 4450—3500	(3,4)	(2,1)	Hg′ J + J
≲ 1870	*c*	1920	6,4	*C* 3100—2800	4,05	2,3	⩾ 2,2 Hg″ J + J
≲ 1750	*d*	1730	7,1	*D* 2800—2650	4,5	2,6	Hg‴ J + J
≲ 1600	*e*	∼ 1600	7,7	*E* 2700∼2500			?

3. Deutung. Die in Tabelle 3 mitgeteilte Deutung der Fluoreszenzprozesse beruht hauptsächlich auf der leider noch sehr unvollständigen Analyse der Bandenspektren. Ungeklärt ist zunächst die Bedeutung von Fluoreszenz *E*, die aus einigen starken, scheinbar regellosen Bandengruppen besteht. Da auch die Struktur des zugehörigen Erregungsgebiets *e* nicht sicher bekannt ist (Gebiet des Viellinienspektrums von H_2), so muß vorläufig jeder Deutungsversuch unterbleiben. Dagegen können die drei langwelligeren Bandensysteme *D*, *C* und *B* mit Sicherheit dem zweiatomigen Hg J zugeschrieben werden, da die entsprechenden Erregungsgebiete *d*,

[1]) E. Lederle, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 121, 1931.

[2]) Daß der in Luft brennende Zn-Funke außer Fluoreszenz *B* auch noch *C* schwach anregt (Fig. 4e), muß schwachen, unterhalb 2026 liegenden Zinklinien zugeschrieben werden.

[3]) Nach A. Terenin (l. c.).

c und b kontinuierlich sind. Bedeutet ν_a die eingestrahlte oder absorbierte und ν_f die als Fluoreszenz ausgestrahlte Frequenz, so verläuft die optische Dissoziation nach folgender Gleichung:

$$Hg J_2 + h\nu_a = Hg J^* + J + \text{kin. Energie}, \quad Hg J^* = Hg J + h\nu_f.$$

Die Differenz $h(\nu_a - \nu_f)$ gibt eine obere Grenze für die Dissoziationsenergie Q_1 von $Hg J_2$ ($= Hg J + J$), welche nach Butkow (l. c.) 2,2 Volt beträgt. Um möglichst gut definierte Zahlenwerte zu bekommen, sind in Tabelle 3 die Absorptionsmaxima einerseits und die Nullkanten ($\nu_{0,0}$) der Fluoreszenzbanden andererseits zur Berechnung der Differenzwerte herangezogen worden. Die Daten, die zur Ermittlung der Nullkanten benutzt worden sind, werden im folgenden diskutiert.

Tabelle 4.

Bandensystem *D* mit Mg-Funke (ohne Filter)				Bandensystem *B*					
				mit Al-Funke (ohne Filter)		mit Cd-Funke + Kalkspatfilter erregt			
cm^{-1}	v', v''	cm^{-1}	v', v''	cm^{-1}	$\Delta\nu$	cm^{-1}	$\Delta\nu$	cm^{-1}	$\Delta\nu$
35 580	2,8	37 180	7,1	27 700	170	25 800	120	23 570	100
35 680	2,7	37 215	8,2	27 530	160	25 680	100	23 470	110
35 781	0,3	37 340	8,1	27 370	190	25 580	90	23 360	100
35 897	0,2	37 385		27 180	170	25 490	110	23 260	
36 015	0,1	37 410		27 010	150	25 380	130	—	
36 135	0,0	37 440		26 860	180	25 250	130	23 050	80
36 190	1,1	37 525		26 680	180	25 120	120	22 970	
36 245	2,2	37 605		26 500	170	25 000	100	⋮	
36 310	1,0	37 780		26 330	180	24 900	120	⋮	
36 360	(2,1)	37 835		26 150	180	24 780	100	22 400	
36 440	3,2	37 885		25 970	150	24 680	100		
36 530	3,1	37 965		25 820		24 580	120		
36 615	5,3	38 005		⋮		24 460	120		
36 700	4,1	38 080		⋮		24 340	120		
36 785	6,3	38 140		⋮		24 220	110		
36 850	5,1	38 185		22 400		24 110	110		
36 890	6,2	38 205				24 000	100		
36 965	7,3					23 900	100		
37 000	6,1					23 800	120		
37 140	?					23 680	110		

Daß Spektrum *D* zweiatomar sein müsse, wurde schon früher[1]) auf Grund des Emissionsspektrums vermutet, aber infolge des störenden Übergreifens von Bandensystem *E* nicht sichergestellt. Geeignet gewählte Fluoreszenzaufnahmen (Fig. 4b) lassen nun die regelmäßige Struktur von *D* klar erkennen. Von den in Tabelle 4 mitgeteilten, nach Violett abschat-

[1]) K. Wieland, l. c.

tierten Bandkanten können über 20 in erster Näherung durch folgende Formel:

$$\nu = 36130 + 175\,v' - 120\,v''$$

dargestellt werden. Die Genauigkeit reicht allerdings nicht hin, um den anharmonischen Schwingungsfaktor zu ermitteln, wie dies bei den entsprechenden Emissionsspektren von HgBr und HgCl[1]) möglich gewesen ist. Aber es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß die von Sponer (l. c.) gegebene Deutung dieser beiden Bandensysteme auch für das entsprechende System D von HgJ gelten muß. Danach wird der untere Elektronenzustand von D in der Grenze in zwei normale Atome Hg + J, der obere HgJ*, den wir hier mit Hg‴J bezeichnen wollen, in Hg (2^3P_1) + J zerfallen. Und bei Benutzung der Sponerschen Daten für HgBr, HgCl, CdJ und ZnJ kann die Dissoziationsenergie Q_2 von HgJ bis auf etwa 10% genau zu 0,6 Volt abgeschätzt werden[2]).

In diesem Zusammenhang sei auf die im Fluoreszenzspektrum auftretende Quecksilberlinie 2537 hingewiesen. Dieselbe sollte erst bei einer Mindestenergie von 4,9 + 2,2 + 0,6 = 7,7 Volt erscheinen. In der Tat tritt 2537 bei Lichteinstrahlung mit etwa 8 Volt (siehe Fig. 4a) sehr stark, schwach aber auch schon mit etwa 6 Volt auf (auf den Originalplatten zu Fig. 4b und 4c deutlich zu erkennen)[3]). Die Erregung der Quecksilberlinie unterhalb 7,7 Volt kann wohl nur durch Stöße zweiter Art zwischen angeregten HgJ_2-Molekülen und freien Hg-Atomen erklärt werden. Daß im HgJ_2-Dampf immer ein merklicher Prozentsatz von Quecksilberdampf herrscht, hat Terenin direkt durch Resonanzanregung von 2537 zeigen können. Andererseits besitzt HgJ_2 bei 6,0 (α) und 6,8 Volt (β) zwei stabile Elektronenterme mit hinreichender Energie.

Spektrum C ist früher (Wieland, l. c.) irrtümlicherweise dem dreiatomigen HgJ_2 zugeschrieben worden. Jetzt weist die Tatsache, daß das zugehörige Erregungsgebiet c kontinuierlich ist, unzweideutig auf HgJ als Träger hin. Es gelang denn auch schließlich, auf Grund der früheren Daten (a. a. O. S. 86) folgende Kantenformel aufzustellen:

$$\nu = 32784 + (233{,}3\,v' - 2{,}25\,v'^2) - (124{,}0\,v'' - 1{,}0\,v''^2),$$

welche die 50 stärksten Kanten bei einem mittleren Fehler von $\pm 2\,cm^{-1}$ enthält. Die Schwingungsfrequenz von $124\,cm^{-1}$ stimmt offensichtlich

[1]) K. Wieland, l. c.

[2]) In guter Übereinstimmung mit dem von Butkow zu 0,7 und dem von Kondratjew zu 0,5 Volt abgeschätzten Wert.

[3]) Dagegen kann 2537 bei Erregung unterhalb 6 Volt (Fig. 4d bis 4f) nicht mehr festgestellt werden, im Gegensatz zu einer Behauptung von Terenin.

mit dem nur roh ermittelten Wert 120 von Spektrum D und damit mit der Grundfrequenz von HgJ überein. Eine Extrapolation der Schwingungsquanten, der allerdings wegen der Quecksilberisotopenaufspaltung keine große Genauigkeit zukommt, führt für den Grundzustand zu 0,5 — in guter Übereinstimmung mit $Q_2 = 0{,}6$ —, für den oberen (v') Zustand zu 0,75 Volt. Für die Atomlinie bleiben also 4,4 Volt übrig. Es liegt nahe, diese mit dem metastabilen Hg-Term (4,65 Volt) zu identifizieren und dementsprechend hier $HgJ^* = Hg''J$ in der Grenze in $Hg(2\,^3P_0) + J$ zerfallen zu lassen.

Das langwelligste, mehrfach untersuchte[1]) Bandensystem B hat sich infolge seiner diffusen Bandenstruktur selbst bei Anwendung von Gitterdispersion nicht analysieren lassen. Es scheint jedoch, daß die Unschärfe der Banden von der Art der Erregung abhängt. Während sich das Fluoreszenzspektrum bei ungefilterter Einstrahlung mindestens bis 3400 Å erstreckt (Fig. 3a), wo sich drei starke, strukturlose Bandengruppen bei 3420, 3320 und 3260 Å ausbilden[2]), reicht es, mit weniger als 6 Volt angeregt,

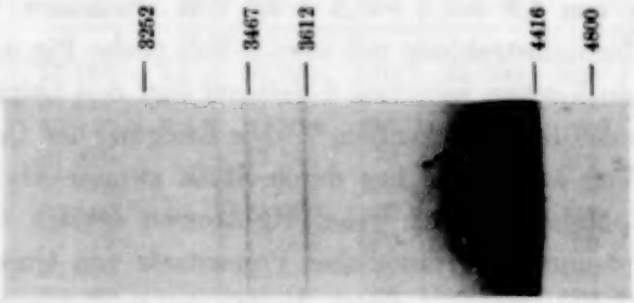


Fig. 5. Fluoreszenzspektrum von HgJ_2 mit Cd-Funke und Filter III erregt. Streulinien sind durch Punkte markiert. Vergrößerung 5,5 fach.

nur noch bis etwa 4000 Å. In diesem Gebiet läßt sich jetzt eine Serie von über 30, scheinbar scharfen Bandkanten feststellen, die in einem Abstand von 120 bis 100 cm^{-1} aufeinanderfolgen und gegen das langwellige Ende bei 4450 Å hin zu konvergieren scheinen (siehe Tabelle 4). Eine stark vergrößerte Aufnahme dieses Bandensystems zeigt Fig. 5. Im voll angeregten Fluoreszenzspektrum (= Emissionsspektrum) tritt diese Serie nur undeutlich in Erscheinung, wohl wegen Überlagerung durch andere Serien. Dafür zeigt sich nun zwischen 3600 und 3900 Å eine Serie mit einer Frequenzdifferenz von etwa 180 cm^{-1} (vgl. Tabelle 4). Einer Bandenanalyse vor-

[1]) J. Lohmeyer, ZS. f. wiss. Photogr. **4**, 367, 1904; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925; A. Terenin, l. c.

[2]) Die Bedeutung dieser Banden, die weder Spektrum B noch C anzugehören scheinen, ist noch völlig unklar.

greifend vermuten wir, daß die kleinere Frequenz von rund 120 cm^{-1} mit der Grundschwingung von Hg J identisch ist. Für den oberen Elektronenterm Hg J* (mit 180 cm^{-1}), den wir hier mit Hg′ J bezeichnen wollen, kommt dann wieder nur eine Dissoziation in Hg ($2\,^3P_1$) oder Hg ($2\,^3P_0$) + J in Frage[1]).

Die Entstehung des auffallend scharfkantigen Endes vom Spektrum *B* bei 4450 Å findet auf Grund des Franck-Condonschen Prinzips eine naheliegende Erklärung, wenn man eine starke Verschiebung der oberen Potentialkurve nach großen Kernabständen hin annimmt, wie es in Fig. 6 angedeutet worden ist. Danach entspricht das langwellige Ende, das zugleich das Intensitätsmaximum bildet, einem Elektronensprung vom Potentialminimum der oberen Kurve nach der Dissoziationsgrenze des Grundzustandes. Die Nullkante muß also um $Q_2 = 0{,}6$ Volt kurzwelliger als 4450, d. h. bei 3600 (3,4 Volt) liegen, welcher Wert in Tabelle 3 benutzt worden ist. Bei dieser Annahme reicht die dem Absorptionsmaximum *b* entsprechende Erregungsenergie von 5,5 Volt innerhalb der Fehlergrenzen gerade noch zur Anregung der Nullkante und zur Dissoziation von HgJ_2 aus. Es wird damit verständlich, warum Terenin eine kräftige Fluoreszenz erst bei etwas höheren Energiewerten (5,6 bis 5,8 Volt) beobachtet hat.

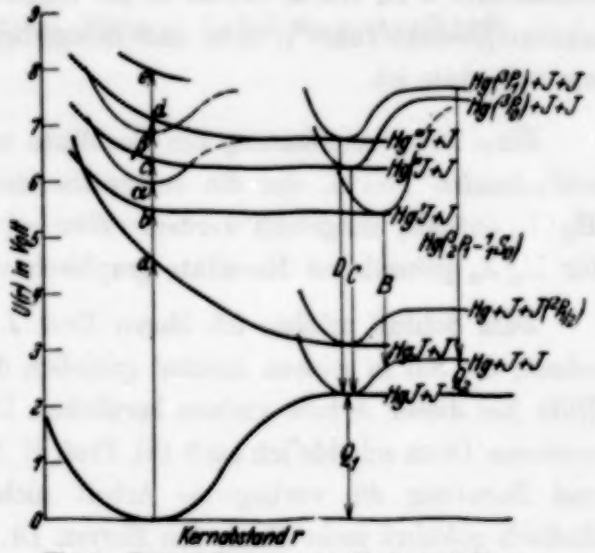


Fig. 6. Potentialkurven von HgJ_2 und HgJ.

Der spektroskopische Befund führt auf eine nahe Verwandtschaft der drei Fluoreszenzspektren *D*, *C* und *B*. Die Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den zugehörigen Dissoziationsprozessen Hg‴ J + J, Hg″ J + J und Hg′ J + J wieder, die, wie Fig. 6 zeigt, weitgehend parallel verlaufen. Da die Absorptionsgebiete *d*, *c* und *b* mit einem Zerfall in Hg J* + J verknüpft sind, kommt für das nächstfolgende und zugleich langwelligste Kontinuum *a* in erster Linie ein Zerfall in Hg J + J′ in Frage, wo J′ = J ($2\,^2P_{1/2}$) be-

[1]) Ein von Kondratjew (l. c.) vermuteter 2 Volt-Term von Hg, der übrigens jeder theoretischen Begründung entbehrt, würde rein energetisch nicht hinreichen.

deutet. Es könnte aber auch eine Dissoziation in $HgJ' + J$ vorliegen, wo HgJ' seinerseits in der Grenze in $Hg + J'$ zerfallen würde. In diesem Falle müßte man im Ultrarot ein weiteres Fluoreszenzspektrum *A* erwarten[1]). Beide Zerfallsprozesse benötigen ungefähr dieselbe Mindestenergie von 2,2 + 0,94 Volt. Einem nur wenig kleineren Wert entspricht die langwellige Grenze von Absorption *a*, die von Butkow (l. c.) bei über Atmosphärendruck bis 4400 Å verfolgt werden konnte. Es darf also mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß das langwelligste Absorptionskontinuum *a* zu einem Zerfall in ein normales und ein angeregtes Dissoziationsprodukt führt[2]), d. h. daß dampfförmiges HgJ_2 als Atommolekül anzusprechen ist.

Eine Zusammenfassung der Resultate wird in einem unmittelbar anschließenden Teil II, der die entsprechenden Ergebnisse für $HgBr_2$ und $HgCl_2$ enthält, mitgeteilt werden. Hier sei auf Fig. 6 verwiesen, die die für HgJ_2 gefundenen Resultate graphisch veranschaulicht.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. J. Franck für die Gastfreundschaft, die ich in seinem Institut genießen durfte, sowie für die wertvolle Hilfe bei dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen. Ganz besonderen Dank schulde ich auch Frl. Prof. H. Sponer, ohne deren Anregung und Beratung die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen wäre. Endlich gebührt mein Dank den Herren Dr. G. Cario und Dr. R. Hilsch für manchen nützlichen Rat.

Nachtrag bei der Korrektur: In einer mir erst jetzt bekannt gewordenen Arbeit erhält N. Prileshajewa[3]) im elektrisch erregten Quecksilberjodiddampf noch zwei weitere Bandensysteme bei 2114 bis 2160 und 2168 bis 2240 Å, von denen sie das kurzwelligere mit der Schwingungsfrequenz von 125 cm^{-1} dem zweiatomigen HgJ zuschreibt, in bester Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Die Verstärkung dieser kurzwelligen Banden bei Einstrahlung mit Licht zwischen 2500 und 1850 Å kann auf Grund unserer Versuche nur durch Resonanzanregung von im Geisslerrohr erzeugten

---

[1]) Ob ein schwaches, im sichtbaren Spektralgebiet visuell beobachtetes, welliges Fluoreszenzkontinuum, das allerdings erst bei Einstrahlung mit etwa 6 Volt sicher nachgewiesen werden konnte, damit in Zusammenhang steht, muß durch weitere Versuche geklärt werden.

[2]) Die Gründe, die nach Butkow für einen Zerfall in normale Produkte sprechen würden, beruhen auf einer irrtümlichen Auffassung vom Absorptionsgebiet α, wie wir oben schon dargetan haben.

[3]) Phys. ZS. d. Sowjet-Union 1, 189, 1932.

zweiatomigen Hg J-Molekülen erklärt werden. [Die nahe Übereinstimmung dieser Resonanzgebiete mit den Tereninschen Erregungsgebieten (*b* und *c*) muß als eine rein zufällige angesehen werden.] Nicht recht ersichtlich ist, warum diese Banden in der reinen Geisslerentladung sehr viel schwächer als die langwelligeren Systeme (*B*, *C*, *D* und *E*) auftreten. Möglicherweise hängt das damit zusammen, daß hier, entsprechend der Annahme von Prileshajewa, ein Zerfall in *zwei* angeregte Dissoziationsprodukte $Hg\,(^3P_1) + J'$ vorliegt.

Zurzeit Bristol, H. H. Wills Physical Laboratory, April 1932.

Zur Frage nach dem Gesetz der Wechselwirkung der Ionen.

Von **C. Putilov** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1932.)

Der Verfasser stellt folgendes fest: Die effektive Abstoßungskraft der Ionen hängt von zwei Faktoren ab, 1. von der „Architektur" der Elektronenhülsen und 2. von ihrer Sättigung mit Elektronen. Die letztere Abhängigkeit ist außerordentlich einfach und unerwartet. Für die verschiedensten Ionenpaare, die derart zusammengesetzt sind, daß die Kationen stets einer Gruppe, die Anionen aber einer anderen „architektonischen" Gruppe entnommen sind, ist die Kraft der effektiven Abstoßung dem Produkt der mit dem Kation und Anion verbundenen Elektronenzahlen einfach proportional.

§1. Wir wollen auf eine interessante Besonderheit der Mie-Bornschen[1]) Formel:

$$\psi = \mp \frac{\eta \cdot \eta' \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^9} \qquad (1)$$

hinweisen, die, wenn man von dem von Born und Landé[2]) entwickelten Gesichtspunkt an diese Formel herantritt, ganz unerwartet ist. Wie bekannt, bedeuten in dieser Formel in dem Anziehungsglied η, η' die Wertigkeiten der Ionen, e die elementare Ladung. Das zweite Glied gibt einen empirischen Ausdruck für die effektive Abstoßungskraft der Elektronenhüllen. Jetzt, wo die Frage nach der gegenseitigen Wirkung der Ionen im Lichte der Wellenmechanik von neuem einer lebhaften Erörterung unterworfen wird, ist es besonders angebracht, die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf diejenigen Resultate zu lenken, zu denen eine Analyse der empirischen Eigenschaften der Formel von Mie-Born führt.

Wir wollen hier von dem Koeffizienten des zweiten Gliedes der Formel von Mie-Born sprechen, welches die Größe der Kraft der „effektiven" Abstoßung der Ionen charakterisiert. Der Ausdruck „effektiv" soll einzig und allein unterstreichen, daß hier nicht von der Coulombschen Abstoßung gleichnamiger Ladungen die Rede ist.

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **11**, 657, 1903; E. Grüneisen, ebenda **26**, 393, 1908; **39**, 275, 1912; **55**, 371, 1918; **58**, 753, 1919.

[2]) M. Born u. A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 202, 224, 1918; M. Born, ebenda **21**, 533, 1919; A. Landé, ebenda **21**, 644, 653, 1919; A. Landé, Berl. Sitzungsber. 1919, S. 101; A. Landé, ZS. f. Phys. **2**, 83, 380, 1920; **4**, 410, 1920; E. Madelung u. A. Landé, ebenda **2**, 230, 1920; M. Born u. E. Brody, ebenda **7**, 217, 1922; K. Fajans u. K. F. Herzfeld, ebenda **2**, 319, 1920; **19**, 141, 1932.

Die Unbestimmtheit des Zahlenwertes der effektiven Abstoßungskraft schränkt die Anwendbarkeit der Formel von Mie-Born sehr bedeutend ein und zwingt uns, stets die Berechnung in der Art vorzunehmen, daß sich der den Wert dieser Kraft charakterisierende Koeffizient als ausgeschlossen erweist.

Es zeigt sich jedoch, daß man eine einfache und ziemlich genaue Regel geben kann, die es gestattet, den Wert der Abstoßungskraft, die bei der gegenseitigen Wirkung eines beliebigen Ionenpaares aus der Anzahl einer größeren Gruppe entsteht, im voraus zu berechnen, sobald der Wert dieser Kraft für ein Paar bekannt ist.

Wir wollen die Ionen nach dem Merkmal des verwendeten Baues der Elektronenhüllen klassifizieren. Der hervorgebrachten Tradition folgend legen wir in die Worte „verwandter Bau der Ionen" die Bedeutung, welche die Vorstellungen Kossels und die Schemata Bohrs und Stoners den vertikalen Reihen des periodischen Systems der Elemente zugeteilt haben.

Von diesem Gesichtspunkt aus können die Ionen:

$$Na^{\cdot}, Ka^{\cdot}, Cs^{\cdot}, Rb^{\cdot}, Mg^{\cdot\cdot}, Ca^{\cdot\cdot}, Sr^{\cdot\cdot}, Ba^{\cdot\cdot}$$

zu einer Gruppe gerechnet werden, während z. B. das Li-Ion offenbar eine etwas gesonderte Lage einnehmen muß. Eine gesonderte Lage nehmen ebenfalls drei in bezug auf die Architektur der Elektronenhüllen verwandte Ionen ein:

$$Cu^{\cdot}, Ag^{\cdot}, Au^{\cdot}.$$

Die effektive Abstoßungskraft der Ionen hängt von zwei Faktoren ab: erstens von der „Architektur" der Elektronenhüllen (hier werden auch ihre geometrischen Dimensionen berücksichtigt), und zweitens von ihrer Sättigung mit Elektronen. Es zeigt sich, daß die letztere Abhängigkeit außerordentlich einfach und unerwartet ist.

Für die verschiedensten Ionenpaare, die derart zusammengesetzt sind, daß in allen betrachteten Fällen die Kationen einer Gruppe, die Anionen dagegen einer anderen „architektonischen" Gruppe entnommen sind, *ist die Kraft der effektiven Abstoßung einfach proportional dem Produkt der mit dem Kation und Anion verbundenen Elektronenzahl.*

Wir bezeichnen mit:

Z die Ordnungszahl des Metallions,
η seine Wertigkeit,
Z' die Ordnungszahl des Metalloidions,
η' seine Wertigkeit.

Jetzt können wir in Übereinstimmung mit der obenerwähnten Hypothese die Formel von Mie-Born für die potentielle Energie der Wechselwirkung zweier entgegengesetzt geladener Ionen in folgender Form schreiben:

$$\psi = -\frac{\eta\,\eta'\,e^2}{r} + \frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')\,Q}{r^9}, \tag{2}$$

wo für die verschiedensten auf die oben angeführte Art zusammengesetzten Ionenpaare $Q = Const$ ist.

§ 2. Die oben formulierte Bestätigung hat der Verfasser als Resultat einer Analyse der experimentell gefundenen Dichtewerte der Kristalle erhalten. Hier wählen wir die deduktive Darstellungsmethode als die am wenigsten unbequeme und wollen die Schlüsse, die aus Formel (2) gezógen werden können, dem empirischen Material gegenüberstellen.

Aus Formel (2) folgt, daß die Potentialenergie eines Kristallgitters, berechnet auf ein Molekül,

$$\varphi = -\alpha\frac{\eta\,\eta'\,e^2}{R} + \beta\frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')\,Q}{R^9} \tag{3}$$

ist, wo α und β die Strukturkoeffizienten und R der Abstand zwischen den benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen sind.

Die α-Werte sind für die verschiedenen Typen von Kristallgittern von Madelung, Born, Landé, Ewald, Emersleben[1]) u. a. mit großer Genauigkeit berechnet worden.

Der Wert des zweiten Strukturkoeffizienten β wird in Anbetracht der schnellen Konvergenz der Serie, die aus Gliedern, welche der neunten Potenz des Abstandes umgekehrt proportional sind, zusammengesetzt ist, gewöhnlich gleich der Anzahl der nächsten im Gitter um das gegebene Ion gelagerten Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen angenommen. Die Genauigkeit der auf diese Weise berechneten Werte des β-Koeffizienten ist zweifelhaft. Ohne ergänzende und dabei noch ziemlich willkürliche Hypothesen über die Abhängigkeit der Abstoßungskraft von der Orien-

Tabelle 1.

Gittertypen	α	β
Na Cl	$1{,}74_{756}$	6
Cs Cl	$1{,}76_{267}$	8
CaF_2	$2{,}51_{939}$	8
Zn S und Cu Cl	$1{,}63_{805}$	4
Cu_2O	$2{,}05_{776}$	8

[1]) E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 531, 1918; M. Born, Ann. d. Phys. **61**, 92, 105, 1919; A. Landé, ebenda **61**, 1919; P. P. Ewald, ebenda **64**, 272, 284, 1921; O. Emersleben, Phys. ZS. **24**, 73, 94, 1923.

tierung usw. kann man jedoch keinen genaueren Wert dieses Koeffizienten erhalten.

Die Berechnungen Emerslebens ergeben für die Strukturkoeffizienten der kristallinischen Gitter verschiedener Typen die Werte der Tabelle 1.

Bei 0° abs. muß die Energie eines Kristallgitters offenbar minimal sein. Bedient man sich dieser Bedingung und der oben formulierten Hypothese, so kann man die Verhältnisse zwischen dem Gleichgewichtsabstand R, der die benachbarten Ionen mit entgegengesetztem Vorzeichen in einem Kristallgitter trennt, und dem Produkt der Elektronenzahlen, die mit jedem dieser Ionen verbunden sind, leicht finden. Wendet man die Bedingung des Minimums

$$\frac{\partial \varphi}{\partial R} = 0$$

auf Formel (4) an, so erhalten wir in der Tat

$$\alpha \frac{\eta \eta' e^2}{R^2} - 9\beta \frac{(Z-\eta)(Z'+\eta')Q}{R^{10}} = 0. \tag{4}$$

Daraus folgt

$$R = \mu \sqrt[8]{(Z-\eta)(Z'+\eta')} \tag{5}$$

$$\mu = \sqrt[8]{\frac{\beta}{\alpha} \frac{1}{\eta \eta'} \frac{9Q}{e^2}}. \tag{6}$$

Der Gleichgewichtsabstand R zwischen den Ionen und folglich auch die Kristalldichte bei 0° abs. können also für eine ganze Gruppe von Kristallen, die aus Ionen verwandter Architektur gebaut sind (für sie hat Q gleichen Wert, siehe § 2), nach Formel (5) berechnet werden, sobald die Dichte eines dieser Kristalle bekannt ist[1]).

Trägt man auf der Abszissenachse die Zahlenwerte der Wurzel $\sqrt[8]{(Z-\eta)(Z'+\eta')}$ ab, so müssen die theoretischen R-Werte für die Kristallgruppe auf die durch den Anfang der Koordinaten gehende Gerade fallen. Die Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden zur Abszissenachse ist gleich μ; aus diesem Grunde wollen wir den Wert μ den „Tangentialparameter" der Gruppe nennen.

[1]) Wendet man Formel (5) zur Berechnung von R bei normalen Temperaturen an, so muß man sich mit der Genauigkeit, die durch die ungleichen Werte der Koeffizienten der linearen Ausdehnung der Kristalle bedingt ist, begnügen. Nach den Daten F. Rinnes (ZS. f. Krist. **56**, 408) ruft eine Erwärmung bis auf 500° eine R-Zunahme für NaCl von 2% und für KJ von 4% hervor, demnach muß Formel (5) in diesem Falle eine Genauigkeit von 2% ergeben.

In einigen Fällen bilden die Ionen, deren Elektronenhüllen nach dem allgemeinen Prinzip gebaut sind, kristallinische Gitter von verschiedenen Typen (allbekannt ist die Tatsache, daß bei Erwärmung eine Art des kristallinischen Gitters in eine andere übergehen kann). Wir vergleichen zwei Kristallgruppen, die Gruppen C und C_0, miteinander und nehmen an, daß beide aus Ionen einer verwandten Architektur gebaut sind (so daß $Q = Q_0$ ist). Nehmen wir weiter an, daß der Typus des kristallinischen Gitters der Gruppe C mit dem des Gitters C_0 nicht zusammenfällt ($\alpha \neq \alpha_0$, $\beta \neq \beta_0$) und daß die Valenzen der Ionen in den Kristallen C und C_0 verschieden sind, dann müssen, wie das Formel (6) zeigt, die theoretischen R-Werte für diese beiden Gruppen auf zwei Gerade fallen, welche beide durch den Anfang der Koordinaten gehen. Jedoch wird ihr Neigungswinkel nicht der gleiche sein, und zwar muß die Tangente des Neigungswinkels μ der ersten Geraden mit der Tangente des Neigungswinkels μ_0 der zweiten Geraden durch das Verhältnis verbunden sein.

$$\mu = \mu_0 \sqrt[8]{\frac{\alpha_0\, \eta_0\, \eta_0'\, \beta}{\alpha\, \eta\, \eta\, \beta_0}} \text{ (Wenn } Q = Q_0\text{).} \tag{7}$$

Ist z. B. $\mu_{M'G}$ der Tangentialparameter der Alkalihalogenide, die im Gitter des NaCl Typus kristallisieren, so muß der Tangentialparameter der Oxyde der Metalle der zweiten Gruppe, die in demselben Gitter kristallisieren, ($\alpha = \alpha_0$, $\beta = \beta_0$, $\eta_0 = \eta_0' = 1$, $\eta = \eta' = 2$) gleich

$$\mu_{M''O} = \mu_{M'G} \sqrt[8]{\frac{1}{4}} \tag{8}$$

sein.

Für Kristalle des NaCl-Typus, die von dreiwertigen Ionen verwandter Architektur gebildet sind, erhalten wir analog:

$$\mu_{M'''P} = \mu_{M'G} \sqrt[8]{\frac{1}{9}}\,. \tag{9}$$

Nehmen wir jetzt das Gitter eines anderen Typus, z. B. das Gitter von CsCl, CaF_2 usw., so müssen wir die in Tabelle 1 gebrachten Werte der Strukturkoeffizienten in Formel (7) einsetzen. Hierbei darf man nicht vergessen, daß die β-Koeffizienten grob angenähert gegeben sind, da, wie oben gesagt, ihre genauere Bestimmung unmöglich ist. Man muß also in diesem Falle in Anbetracht der Unbestimmtheit der zulässigen Genauigkeit das Resultat der Berechnungen nach Formel (7) mit Vorsicht aufnehmen. Übrigens wird der Fehler bei Berechnung der Zahlenwerte von β und β_0 durch die achte Radizierung gemildert.

Für Kristalle vom Typus CsCl ergibt Formel (7)

$$\mu_{\mathrm{CsCl}} = \mu_{M\cdot G}\sqrt[8]{\frac{1{,}75}{1{,}76}\cdot\frac{8}{6}} = 1{,}03\,\mu_{M\cdot G}.$$

Hieraus können wir unter Berücksichtigung unseres Vorbehalts den Schluß ziehen, daß die R-Werte für Cäsiumhalogenide, die in einem kubischen Gitter mit zentrierten Flächen kristallisieren, fast auf einer Geraden mit den R-Werten der alkalihalogeniden Kristalle vom Typus NaCl liegen müssen:

$$\underset{(\mathrm{Typ.\ CsCl})}{\mu_{M\cdot G}} \lessgtr \underset{(\mathrm{Typ.\ NaCl})}{\mu_{M\cdot G}} \tag{10}$$

Für Kristalle vom Typus CaF_2 ist:

$$\mu = \mu_{M\cdot G}\sqrt[8]{\frac{1{,}75}{2{,}52}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{8}{6}}$$

woraus

$$\underset{(\mathrm{Typ.\ CaF_2})}{\mu_{M\cdot G}} = 0{,}908\,\underset{(\mathrm{Typ.\ NaCl})}{\mu_{M\cdot G}} \tag{11}$$

Für Kristalle vom Typus CuCl (Typus der Zinkblende) wird:

$$\mu = \mu_{M\cdot G}\sqrt[8]{\frac{1{,}75}{1{,}64}\cdot\frac{4}{6}},$$

woraus

$$\underset{(\mathrm{Typ.\ CuCl})}{\mu_{M\cdot G}} = 0{,}96\,\underset{(\mathrm{Typ.\ NaCl})}{\mu_{M\cdot G}} \tag{12}$$

§ 3. Zur Berechnung der Gleichgewichtsabstände R zwischen den benachbarten entgegengesetzt geladenen Ionen in den Kristallen der Alkalihalogenide mit einem Gitter vom Typus NaCl bedienen wir uns der Formel (5).

Zur Bestimmung des Parameters μ muß der eine R-Wert experimentell gegeben sein. Die Konstante des Kohlenstoffgitters $2\,R_{\mathrm{NaCl}} = 5{,}628$ Å nehmen wir als bekannt an. Die Ordnungszahl von Natrium Z ist 11, von Chlor $Z' = 17$, $\eta = \eta' = 1$, woraus nach Formel (5), wenn R in Å gegeben ist

$$\underset{(\mathrm{Typ.\ NaCl})}{\mu_{M\cdot G}} = 1{,}47,$$

und demnach

$$R_{M\cdot G} = 1{,}47\sqrt[8]{(Z-1)(Z'+1)} \tag{13}$$

folgt.

Die Beziehung (10) zeigt, daß diese Formel auch für Cäsiumhalogenide, die im kubischen Gitter mit zentrierten Flächen kristallisieren, gelten muß.

Weiter unten bringen wir eine Gegenüberstellung der theoretischen R-Werte mit den experimentellen; letztere sind in diesem und in den folgenden Fällen den Ergebnissen einer röntgenographischen Bestimmung

der Atomkonstanten von Ewald und Hermann[1]) wie auch einer Reihe von Arbeiten entnommen. Die Fälle einer schroffen Nichtübereinstimmung der experimentellen Daten verschiedener Autoren sind in den Anmerkungen erwähnt.

Tabelle 2 (zu Fig. 1).

$\mu = 1{,}47$	Wert von R		$\mu = 1{,}47$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller		Theoretischer	Experimenteller
Na Cl	2,81	$2{,}81_{47}$	Rb Cl . . .	3,30	3,28
Na Br	3,07	2,97	Rb Br . . .	3,60	3,42
Na J	3,23	3,23	Rb J	3,78	3,66
K Cl	3,03	$3{,}13_{8}$	Cs Cl* . . .	3,47	$3{,}62 - 3{,}56$
K Br	3,30	3,29	Cs Br* . . .	3,78	3,71
K J	3,47	$3{,}52_{5}$	Cs J* . . .	3,98	3,95

Bei Betrachtung der Tabelle 2 und der anderen weiter unten gebrachten Tabellen darf nicht vergessen werden, daß eine genaue Übereinstimmung der beiden Ziffernreihen in diesen Tabellen von dem oben (§ 2) vertretenen Gesichtspunkt aus nur dann statthaben könnte, wenn die $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$ Ionen einerseits und die Cl', Br', J' Ionen andererseits in Wirklichkeit eine völlig verwandte Architektur besäßen, wobei in dem

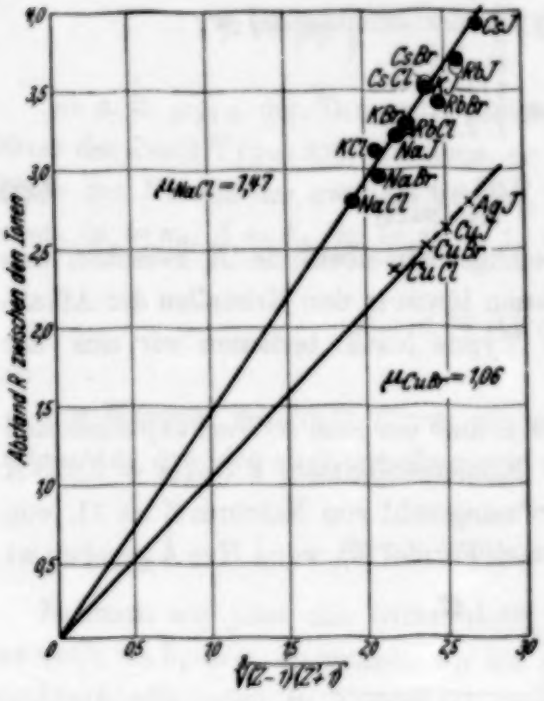


Fig. 1.

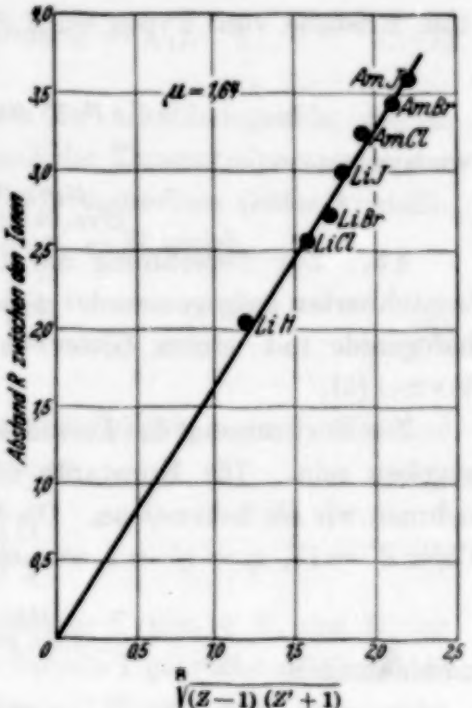


Fig. 2.

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.

Begriff einer verwandten Architektur nicht nur die Vorstellung von einer elektrodynamischen Ähnlichkeit der Elektronenhüllen, sondern auch die Voraussetzung einer gleichen Größe ihrer geometrischen Dimensionen eingeschlossen wird.

In der oben gebrachten Tabelle fehlen die Lithiumhalogenide wie auch die Fluorverbindungen.

Es war leicht vorauszusehen, daß die Architektur des Lithiumions bei weitem nicht identisch ist mit derjenigen anderer Ionen der Alkalimetalle. Weniger Grund lag zu der Annahme vor, daß das Fluorion eine gesonderte Lage in der Gruppe der Halogenideionen einnimmt.

Es zeigt sich, daß das $Li^{\cdot}$-Ion in bezug auf die Architektur der Elektronenhülle dem $NH_4^{\cdot}$-Ion verwandt ist. Die Konstanten der kristallinischen Gitter der Lithium- und Ammoniumhalogenide können nach Formel (5) berechnet werden, wenn man $2 R_{LiCl} = 5{,}14$ annimmt:

$$\mu_{\substack{Li\,G\\(Am\,G)}} = 1{,}64. \tag{14}$$

Tabelle 3 (zu Fig. 2).

$\mu = 1{,}64$	Wert von R		$\mu = 1{,}64$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller		Theoretischer	Experimenteller
Li H	1,95	2,05	NH_4Cl . . .	3,14	$3{,}26_6$
Li Cl	2,57	2,57	NH_4Br . . .	3,42	3,45
Li Br	2,80	$2{,}74_5$	NH_4J . . .	3,60	3,60
Li J*	2,95	3,03			

* H. Ott, $R_{LiJ} = 3{,}01$ (Phys. ZS. **24**, 209).

Für die Fluorverbindungen, die in einem Gitter vom Na Cl-Typus kristallisieren, bestimmen wir die Neigung der Geraden, welche die Formel (5) graphisch darstellt, indem wir vom Werte der Konstante des Gitters für den Kristall Rb F: $2 R_{RbF} = 5{,}63$ Å ausgehen;

$$\mu_{M^{\cdot}F} = 1{,}345$$

$$R_{M^{\cdot}F} = 1{,}345 \sqrt[8]{(Z-1)(Z'+1)}. \tag{15}$$

Nimmt man an, daß die zweiwertigen Ionen der Metalle der zweiten Gruppe in bezug auf die Architektur der Elektronenhüllen den Ionen der Alkalimetalle verwandt sind (weiter unten werden wir sehen, daß sich die Voraussetzung stets vorzüglich bewahrheitet), so kann man auf Grund der Formel (11) die Tangente der Neigung der Geraden auf welche die R-Werte in den Kristallen vom CaF_2-Typus fallen müssen, im voraus theoretisch berechnen:

$$\mu_{M^{\cdot\cdot}F_2} = 0{,}908\,\mu_{M^{\cdot}F} = 1{,}22$$

$$R_{M^{\cdot\cdot}F_2} = 1{,}22 \sqrt[8]{(Z-2)(Z'+2)}. \tag{15a}$$

Tabelle 4 (zu Fig. 3 und 4).

$\mu = 1{,}345$	Wert von R		$\mu = 1{,}22$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller		Theoretischer	Experimenteller
LiF	1,96	2,00	(MgF_2) . . .	(2,17)	(2,05 — 1,94)
NaF	2,39	2,32	CaF_2	2,34	2,36
KF	2,58	2,66	SrF_2	2,54	2,54
RbF	2,81	2,81	BaF_2 . . .	2,68	$2{,}68_5$
CsF	2,96	3,00			

Es zeigt sich, daß die Architektur des Sauerstoffions in gewissem Grade den Halogenideionen verwandt ist. Dies gestattet die Neigung der Geraden, auf der die R-Werte für die Oxyde der Metalle der zweiten Gruppe [s. Formel (8)] liegen müssen, ohne Einführung eines neuen Parameters im voraus zu berechnen:

$$\mu_{M^{\cdot\cdot}O} = \mu_{NaCl} \sqrt[8]{\frac{1}{4}} = 1{,}236$$

$$R_{M^{\cdot\cdot}O} = 1{,}236 \sqrt[8]{(Z-2)(Z'+2)}. \qquad (16)$$

Tabelle 5 (zu Fig. 5).

$\mu = 1{,}236$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller
(BeO)	(1,80)	(1,77)
MgO	2,19	2,10
CaO	2,37	$2{,}39_5$
SrO	2,58	2,55
BaO	2,71	2,75

Die verwandte Architektur der Selen- und Tellurionen. Für die Selenide und Telluride der Metalle der zweiten Gruppe finden wir unter der Annahme, daß die Konstante des Gitters MgSe: $2 R_{MgSe} = 5{,}42$ Å ist,

$$\mu_{\substack{M^{\cdot\cdot}Se \\ M^{\cdot\cdot}Te}} = 1{,}29.$$

Tabelle 6 (zu Fig. 6).

$\mu = 1{,}29$	Wert von R		$\mu = 1{,}29$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller		Theoretischer	Experimenteller
MgSe	2,71	2,71	CaTe . . .	3,06	3,05
CaSe	2,92	$2{,}95_5$	SrTe	3,33	3,32
SrSe	3,14	3,12	BaTe . . .	3,50	3,49
BaSe	3,33	3,31			

Für die Sulfide der Metalle der zweiten Gruppe finden wir aus dem Werte der Konstante des Gitters $MgS: 2R_{MgS} = 5{,}08$ Å

$$\mu_{M^{\cdot\cdot}S} = 1{,}33.$$

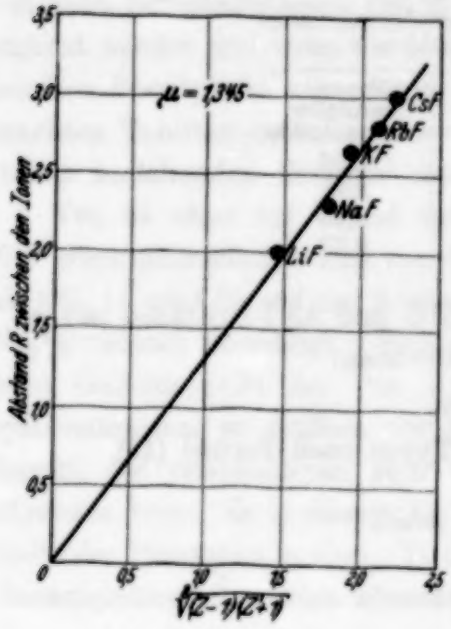


Fig. 3.

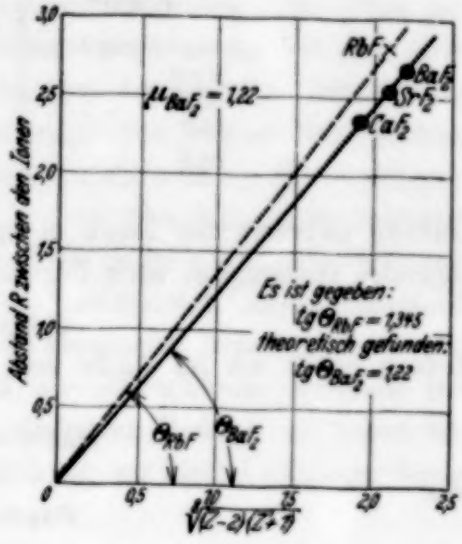


Fig. 4.

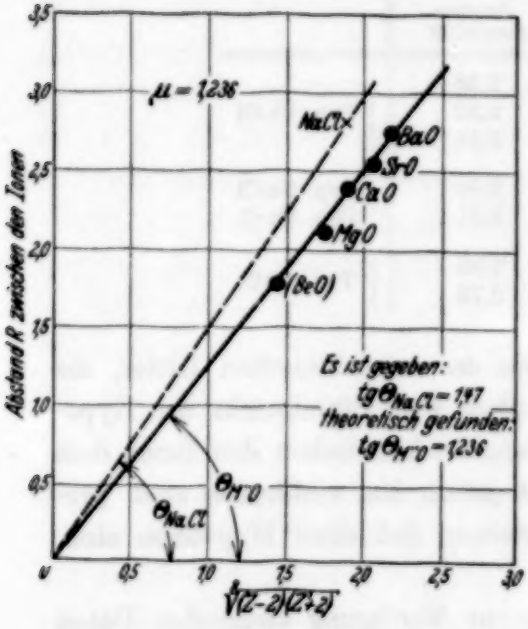


Fig. 5.

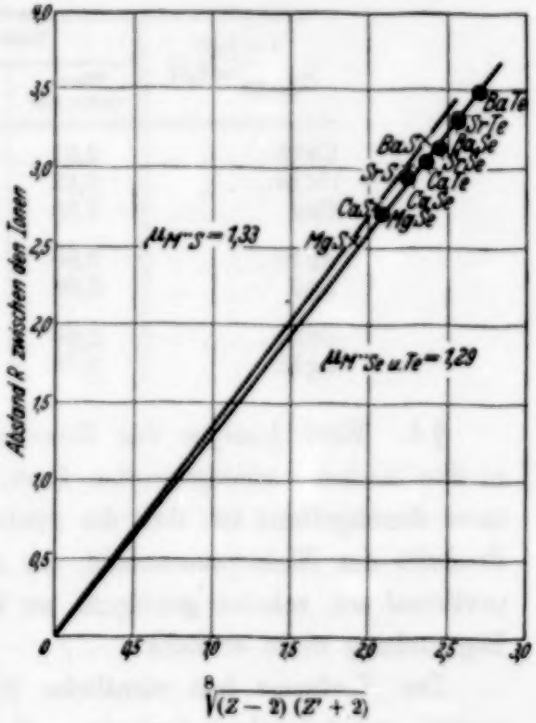


Fig. 6.

Es ist bekannt, daß die $Cu^{\cdot}$-, $Ag^{\cdot}$-, $Au^{\cdot}$-Ionen eine chemisch gesonderte Gruppe bilden. Nimmt man den empirischen Wert der Konstante des kristallinischen Gitters CuBr: $R_{CuBr} = 2{,}52$ Å an, so können wir den

Tabelle 7 (zu Fig. 6).

$\mu = 1{,}33$	Wert von R	
	Theoretischer	Experimenteller
MgS	2,54	2,54
CaS	2,74	2,77
SrS	2,99	2,99
BaS	3,14	3,20

Abstand zwischen den Ionen in CuCl-, CuI- und AgI-Kristallen mit genügender Genauigkeit nach Formel (5) berechnen:

$$\mu_{CuG} = 1{,}06.$$

Hieraus haben wir für AgBr vom NaCl-Typus nach Formel (12)

$$\mu_{AgBr} = \frac{1}{0{,}96}\,\mu_{CuCl}$$

oder

$$\mu_{AgBr} = 1{,}11.$$

Tabelle 8 (zu Fig. 1).

$\mu = 1{,}06$ / $\mu_{AgBr} = 1{,}11$	Wert von R		
	Theoretischer	Experimenteller	
CuCl	2,31	2,38	Typ. CuCl
CuBr	2,52	2,52	
CuJ	2,65	2,64	
AgBr	2,80	2,89	Typ. NaCl
AgJ	2,82	2,81	Typ. CuCl
CuZn	2,56	2,55	Typ. CsCl
AgZn	2,73	2,73	

§ 4. Eine Analyse der Konstanten der kristallinischen Gitter, die in den beiden vorhergehenden Paragraphen vom Standpunkt der Hypothese durchgeführt ist, daß die Abstoßungskraft zwischen den Ionen dem Produkt der Elektronenanzahl, die mit jedem Ion verbunden sind, proportional sei, scheint genügend zu beweisen, daß diese Hypothese einer Begründung nicht entbehrt.

Der Verfasser hat sämtliche ihm zur Verfügung stehenden Daten geprüft, mit Ausnahme derjenigen, die sich auf aus solchen Ionen zusammen-

gesetzte Kristalle beziehen, deren chemische Individualität eine Verwandtschaft ihrer Architektur mit anderen zum Bestand der röntgenographisch untersuchten Gitter gehörenden Ionen nicht anzunehmen gestattet. Diese verstreuten Daten blieben notgedrungen unbenutzt, und es ist klar, daß sie erst dann Berücksichtigung finden können, wenn sie durch neue Messungen ergänzt werden und wenn die Möglichkeit vorliegen wird, sie in vom chemischen Standpunkt aus natürliche Gruppen einzuteilen. Die oben gebrachten Tabellen enthalten nur die größten Gruppen; die aus drei Kristallen bestehenden Gruppen sind als weniger interessante fortgelassen.

Von 51 oben auf Grund von sechs gegebenen Werten berechneten R-Werten unterscheiden sich von den experimentellen Daten 26 um weniger als 1%. 16 um 3% und nur 9 zeigen eine größere Abweichung, die indessen $5^1/_2$% niemals übersteigt. Wollten wir dieses ganze empirische Material vom Gesichtspunkt der von Bragg vorgeschlagenen Additivitätsregel systematisieren, so müßten wir hierzu 23 Parameter benutzen nach der Anzahl der verschiedenen zum Bestand der betrachteten Kristalle gehörenden Ionen, da in diesem Falle die „effektiven Radien" der Ionen die Rolle der Parameter spielen. Es ist fraglich, ob wir hierbei einen größeren Genauigkeitsgrad erzielen könnten.

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie, Pyjewski 7.

Über ein Paradoxon betreffend das Gleichgewicht der Strahlungsenergie.

Von **C. Putilov** in Moskau.

(Eingegangen am 1. Mai 1932.)

Einerseits scheint die Dichte der Strahlungsenergie beim Gleichgewicht im Schwerefeld konstant zu sein (Forderung der Strahlungstheorie), andererseits muß sie auf verschiedenen Höhen verschieden sein (Forderung der Mechanik). Aus Erklärung des Paradoxons bekommt man eine Beziehung zwichen dem Schwerepotential und dem Brechungsindex eines Lichtstrahles.

§ 1. Denken wir uns einen hohen, oben und unten geschlossenen, vertikalen Zylinder, dessen Wände für die Wärme undurchdringlich sind. Der Zylinder sei mit der schwarzen Strahlung der Temperatur T gefüllt und im Schwerefeld aufgestellt.

Offenbar muß die Temperatur beim Gleichgewicht in allen Punkten des zylindrischen Raumes dieselbe sein. Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist die Dichte U der schwarzen Strahlung T^4 proportional. Daraus könnte man schließen, daß die Dichte der Strahlungsenergie im Zylinder überall dieselbe ist. Das ist aber falsch; da kraft des Gesetzes der Äquivalenz der Masse und der Energie die Strahlung wägbar ist, so muß der Druck in dem unteren Teile des Zylinders größer sein als der in dem oberen, und zwar um den Betrag des Gewichts der Säule der Strahlenenergie; da aber der Druck, wie das aus den Gleichungen Maxwells hervorgeht, ein Drittel der Dichte der Strahlenenergie beträgt, so muß demnach die Dichte unten größer sein als oben. Unter der Annahme, daß das Stefan-Boltzmannsche Gesetz unbedingt richtig ist, kämen wir zu dem absurden Schluß, daß die Temperatur bei thermodynamischem Gleichgewicht auf verschiedenen Niveaus eine verschiedene ist.

Die Entstehung dieses Paradoxons ist leicht zu verfolgen. Man muß sich vergegenwärtigen, daß man bei Ableitung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die Arbeit der Ausdehnung der Strahlenenergie in Betracht ziehen muß, wobei die Tatsache, daß die Strahlenenergie im Schwerefeld ein Gewicht hat, und die

Arbeit der Schwerkraft nicht berücksichtigt wird. Man muß also anerkennen, daß die Dichte der Strahlenenergie in der Tat T^4 proportional ist; aus den Gesetzen der Thermodynamik geht aber durchaus nicht hervor, daß der Proportionalitätsfaktor (die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes ist $a = U/T^4$) auf sämtlichen Niveaus des Schwerefeldes den gleichen Zahlenwert hat. Nach dem Sinne des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes kann man im Gegenteil voraussehen, daß diese Konstante auf den verschiedenen Niveaus des Gravitationsfeldes verschiedene Zahlenwerte aufweisen muß. Aus der Planckschen Formel folgt, daß

$$a = 1{,}0823\,\frac{48\,\pi\,k^4}{c^3\,h^3},$$

ist, wo c die Phasengeschwindigkeit der Wellen, k die Boltzmannsche Konstante und h die Plancksche Konstante sind. Wir sehen also, daß die physikalische Bedeutung der Abhängigkeit a vom Potential des Gravitationsfeldes darin besteht, daß die Geschwindigkeit des Lichtes in den verschiedenen Gebieten des Gravitationsfeldes nicht die gleiche ist, d. h. der Brechungsindex ist verschieden. Dies gestattet, die Lösung des oben formulierten Paradoxons zur Ableitung der bekannten Einsteinschen Formel zu benutzen, welche die Abhängigkeit des Brechungsindex des Vakuums vom Potential des Feldes bestimmt.

§ 2. Nehmen wir an, das Feld sei gleichmäßig; die Höhe des Zylinders ist H cm, die Beschleunigung der Schwerkraft g cm/sec^2. Bezeichnet man den Mittelwert der Masse der Strahlenenergie von 1 cm^3 mit $\bar{m}$, so können wir die Bedingung in der Weise formulieren, daß der Druck im unteren Teil der Säule p_2 größer sein muß als im oberen p_1, und zwar um das Gewicht der Säule

$$p_2 = p_1 + g\,\bar{m}\,H.$$

Nach dem Gesetz der Äquivalenz der Masse und Energie ist

$$\bar{m} = \frac{\overline{U}}{c^2},$$

wo $\overline{U}$ der Mittelwert der Dichte der Strahlenenergie ist. Nimmt man an, daß sich die Dichte der Strahlenenergie im Schwerefeld nur unbedeutend verändert, so finden wir, daß der Mittelwert der Dichte dem arithmetischen Mittel der Dichtewerte im oberen und unteren Teil der Säule gleich ist:

$$\overline{U} = \frac{U_2 + U_1}{2}.$$

Berücksichtigt man, daß $p_2 = \frac{1}{3} U_2$ und $p_1 = \frac{1}{3} U_1$ ist, so können wir die oben angeführte Gleichung in folgender Weise ausdrücken:

$$\left(\frac{1}{3} - \frac{g H}{2 c^2}\right) U_2 = \left(\frac{1}{3} + \frac{g H}{2 c^2}\right) U_1.$$

In Übereinstimmung mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz und der Planckschen Formel ist die Dichte der Strahlenenergie T^4 proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor der dritten Potenz der Phasenbeschleunigung der Wellen umgekehrt proportional ist. Demnach haben wir:

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^3 = \frac{\frac{1}{3} + \frac{g H}{2 c^2}}{\frac{1}{3} - \frac{g H}{2 c^2}} \approx 1 + 3 \frac{g H}{c^2},$$

woraus

$$\frac{c_1}{c_2} \approx 1 + \frac{g H}{c^2}.$$

Hier ist gH die Differenz der Gravitationspotentiale $(\varphi_2 - \varphi_1)$. Führt man die Brechungsindizes n_2 und n_1 ein, so können wir das erhaltene Verhältnis in folgender Form schreiben:

$$\frac{n_2 - n_1}{n_2} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{c^2}.$$

Moskau, Institut für angewandte Mineralogie, Pyjewski 7.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland.)

Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten.

Von **W. Elenbaas** in Eindhoven.

Experimentell mitbearbeitet von **W. F. van Peype.**

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1932.)

Eisen- und Nickelschichten von 0,2 bis 20 μ werden elektrolytisch hergestellt. Nachdem die magnetischen Eigenschaften konstant geworden sind, werden definitive Messungen mittels der ballistischen Methode gemacht. Eisen: Die Koerzitivkraft steigt mit abnehmender Schichtdicke. Die Remanenz steigt ebenfalls, aber verschieden stark für Schichten, die mit verschiedener Stromdichte gebildet sind. Dies ist wahrscheinlich die Folge der Ausbildung einer Fasertextur mit zunehmender Schichtdicke, welche stattfindet bei den Schichten, die sehr starke Abhängigkeit der Remanenz von der Schichtdicke zeigen. Berechnet man die Spannung in der Längsrichtung der Schichten mit der Beckerschen Theorie, so findet man in Abhängigkeit von Schichtdicke und Stromdichte bei der Bildung Werte von 20 bis 100 kg/mm². Ein Glühen der Schichten im Vakuum ($^1/_2$ Stunde auf 600°) setzt die Koerzitivkraft auf ungefähr die Hälfte herab, während die Remanenz sich nur bei den größeren Schichtdicken bedeutend verringert. Bei den dünnsten Schichten wird offenbar die Magnetisierung nicht nur durch die Spannung, sondern auch durch die Schichtdicke bestimmt. Nickel: Die Schichten sind schwer magnetisierbar (Permeabilität zwischen 6 und 12). Die Hysteresekurve und die Neukurve haben einen geradlinigen Verlauf. Bei den großen Schichtdicken ist Übereinstimmung gefunden mit den Resultaten von M. Kersten über Magnetisierung von Nickel unter Zug. Durch Glühen im Vakuum ($^3/_4$ Stunde auf 450°) sinkt die Koerzitivkraft auf ungefähr die Hälfte. Die Remanenz steigt bei den dicken Schichten bedeutend an, bei den dünnen Schichten aber viel weniger. Extrapoliert auf Schichtdicke Null, findet man keine Zunahme der Remanenz durch das Glühen und geradlinigen Verlauf der jungfräulichen Kurve nach dem Glühen. Auch hier also wieder das Resultat, daß bei den dünnsten Schichten die Magnetisierung hauptsächlich durch die Schichtdicke und nicht durch die Spannung bestimmt wird. Bei Eisen ändert sich die Fasertextur nicht durch das Glühen ([111] immer Faserachse). Bei Nickel aber war vor dem Glühen [110] Faserachse, während nach dem Glühen [100] senkrecht zur Schicht orientiert war.

1. Die magnetischen Eigenschaften dünner Metallschichten wurden von Maurain[1]), Kaufmann und Meier[2]), Sorensen[3]) und Ingersoll und de Vinney[4]) untersucht. Ingersoll und de Vinney stellten Nickel-

[1]) Ch. Maurain, Journ. de phys. (3) **10**, 123, 1901; (4) **1**, 90, 1902; (4) **1**, 151, 1902.

[2]) W. Kaufmann u. W. Meier, Phys. ZS. **12**, 513, 1911.

[3]) A. J. Sorensen, Phys. Rev. **24**, 658, 1924.

[4]) L. R. Ingersoll und S. S. de Vinney, Phys. Rev. **26**, 86, 1925.

schichten durch Kathodenzerstäubung dar. Ihre Schichten wurden erst magnetisch durch eine Glühung. Sorensen, der Eisen-, Nickel- und Kobaltschichten durch Verdampfung herstellte, untersuchte die magnetischen Eigenschaften als Funktion der Schichtdicke. Mit zunehmender Dicke findet er abnehmende Koerzitivkraft und ungefähr konstante Remanenz. Maurain sowohl als Kaufmann und Meier bildeten ihre Schichten elektrolytisch, bestimmten aber nicht die magnetischen Eigenschaften als Funktion der Schichtdicke.

Wir stellten unsere Schichten auf folgende Weise elektrolytisch her: in ein zylinderförmiges Gefäß (Länge 25 cm, Durchmesser 6,5 cm) kann ein gläsernes Gerüst niedergelassen werden. Dieses besteht aus zwei Ringen, die auf einem Abstand von ungefähr 20 cm durch drei Stäbchen verbunden sind. Ein Platindraht läuft einige Male zwischen dem oberen und dem unteren Ring hin und her und kann durch ein Loch im Deckel ausgeführt werden. Im Deckel befindet sich auch ein konzentrisches Loch, durch welches ein Kupferstab von 4 mm Durchmesser eingeführt werden kann. Dicht am unteren Ring befindet sich eine Glasscheibe mit einem konzentrischen Loch, so daß es möglich ist, den Kupferstab genau in der Mitte zu halten.

Für die Eisenschichten gebrauchten wir ungefähr dieselbe Lösung, welche Kaufmann und Meier verwendeten: gleiche Mengen der folgenden zwei Lösungen: a) 40 g Ferriammoniumoxalat pro Liter; b) 16 g Ammoniumoxalat pro Liter. Von jeder Lösung gebrauchten wir für jede Elektrolyse 375 cm^3. Es wurde kein Ammoniak hinzugefügt.

Für die Nickelschichten gebrauchten wir ein technisches Bad.

Bei konstanter Stromstärke wurden durch Variation der Dauer der Elektrolyse Schichten verschiedener Dicke hergestellt. Die Schichtdicke wurde variiert von 0,2 bis 20 μ.

2. Die magnetische Messung. Die Kupferstäbe sind über einer Länge von ungefähr 25 cm mit der Schicht bedeckt. Der Querschnitt der Schichten variiert von $0{,}25 \cdot 10^{-4}$ cm^2 bis $25 \cdot 10^{-4}$ cm^2. Auch bei den dicksten Schichten ist also der Einfluß der Entmagnetisierung zu vernachlässigen.

Die Messung geschah mit der ballistischen Methode. In einer Spule A (Länge 59 cm; $H = 70$ Gauß pro Ampere) befindet sich ein Glasrohr. In diesem Glasrohr sind zwei Spulen B und C mit 10000 Windungen (dünner Draht, 7000 Ω Widerstand) auf einen Abstand von ungefähr 25 cm mit Paraffin festgeschmolzen. Die zwei Spulen B und C werden, entgegengesetzt in Reihe geschaltet, mit dem ballistischen Galvanometer

verbunden. Das Glasrohr wird nun in der Spule A verschoben, bis Kommutieren eines Stromes von ungefähr 5 Amp. durch die Windungen von A nur einen kleinen Ausschlag des Galvanometers gibt. Das Glasrohr wird dann auch mit Paraffin in der Spule A festgeschmolzen. Die genaue Kompensation von B und C bekommen wir durch Verschieben einer um die Spule A gelegten Windung, welche mit A in Reihe geschaltet ist. Auf diese Weise gelingt es, den Ausschlag des Galvanometers beim Kommutieren von ungefähr 300 Gauß kleiner als $^1/_{10}$ Skalenteil zu machen (die Beobachtung geschieht mit Fernrohr; der Abstand Galvanometer-Skale ist ungefähr 500 cm).

Bei der Messung bringen wir den Kupferstab mit der Metallschicht in die Spule B. Diese Spule ist ungefähr 3,5 cm lang, so daß die Schicht an beiden Seiten noch 10 cm herausragt. Der Ausschlag des Galvanometers bei Änderung des Magnetfeldes in der Spule A ist nun die Folge der Änderung der Magnetisierung der Metallschicht. Wir müssen aber noch zwei Bedingungen machen. Erstens darf die Schicht das Feld in der Spule C nicht beeinflussen. Wir kontrollieren das, indem wir bei Anwesenheit eines Feldes in A, während nur C mit dem Galvanometer verbunden ist, den Stab aus B fortziehen. Das Galvanometer gibt keinen Ausschlag. Zweitens muß der Kupferstab ganz eisenfrei sein. Unsere ersten Versuche machten wir mit Messing. Es stellte sich aber heraus, daß auch die Messingstäbe ohne Schicht einen kleinen Ausschlag gaben (wir fanden z. B. für Messing von 4 mm Durchmesser $H_c = 14$ Gauß und Fluß bei $H = 200$ ungefähr $^1/_2$ Maxwell). Mit Stäben von Kupfer konnten wir magnetisch keine Verunreinigungen anzeigen.

Das Galvanometer wird mittels einer Normalgegeninduktivität, deren sekundäre Wicklung mit Galvanometer und Spulen B und C in Reihe geschaltet ist, geeicht. Wir finden, daß ein Ausschlag von 1 Skalenteil korrespondiert mit einer Änderung des Flusses durch die Schicht von 0,0635 Maxwell. Wir können also noch 0,01 Maxwell erkennen. Die Hysteresekurve wurde auf die übliche Weise aufgenommen. Da die Koerzitivkräfte groß sind, muß die maximale Feldstärke groß sein. Die maximale Feldstärke betrug bei unseren Messungen 800 bis 1000 Gauß (12 bis 15 Amp. durch A). Die jungfräuliche Kurve wurde durch Kommutieren bestimmt. Vor der Messung wurde richtig entmagnetisiert.

In den Magnetisierungswerten kommen, ausgenommen die magnetischen Meßfehler, noch die Fehler in der Dickenbestimmung der Schicht hinzu. Die Dicke wurde bestimmt durch Wägung vor und nach der Elektrolyse, wobei für die Dichte von Eisen 7,85 und von Nickel 8,8 angenommen wurde.

Daß die Dicke der Schicht über die Stablänge konstant ist, wurde an Eisenschichten geprüft durch Auflösung verschiedener Teile der Schicht in verdünnter Schwefelsäure und Wägung vor und nach der Entfernung der Schicht.

3. A. Eisen. Wie auch schon Kaufmann und Meier fanden, ändern sich die magnetischen Eigenschaften mit der Zeit, in der Weise, daß sie einem konstanten Wert zustreben. Kaufmann und Meier erklären das durch Abgabe von Wasserstoff (durch kathodische Polarisation konnten die ursprünglichen Eigenschaften wieder teilweise regeneriert werden). Bei Eisen ist die Änderung immer so, daß mit der Zeit die Koerzitivkraft zunimmt und die Remanenz abnimmt. Die definitiven Messungen wurden einige Monate nach der Herstellung gemacht. Die magnetischen Eigenschaften sind dann konstant geworden. Für eine Schicht von 3,59 μ, niedergeschlagen mit einer Stromdichte von $6^2/_3$ mA/cm^2, fanden wir die in Tabelle 1 angegebenen Werte für Remanenz und Koerzitivkraft als Funktion der Zeit.

Tabelle 1.

Zeit nach Beendigung der Elektrolyse	B_r	H_c
1 Stunde	11500	8
24 Stunden	6600	15
48 „	5400	20
3 Tage	5200	24
5 „	4550	29
9 „	4450	31,3
23 „	4490	32,7
50 „	4500	33,3

Wir stellten Schichten her mit Stromdichten von $1^2/_3$ bis 20 mA/cm^2. Mit jeder Stromdichte wurde eine Anzahl Schichten verschiedener Dicke gebildet. In Fig. 1 geben wir die Koerzitivkraft als Funktion der Schichtdicke wieder für verschiedene Stromdichten. Für alle Stromdichten nimmt die Koerzitivkraft mit abnehmender Schichtdicke zu. Bei den kleinsten Schichtdicken nimmt die Koerzitivkraft auch mit zunehmender Stromdichte zu. Bei sehr dicken Schichten scheint eben das Umgekehrte der Fall zu sein.

In Fig. 2 ist die Remanenz gezeichnet. Bei größeren Schichtdicken ist der Verlauf bei einigen größeren Stromdichten unsicher (gestrichelt gezeichnet). Bei den kleineren Schichtdicken ist der Verlauf eindeutig. Mit abnehmender Dicke nimmt die Remanenz für alle Stromdichten zu, während doch ein ausgeprägter Unterschied besteht zwischen $1^2/_3$ und $3^1/_3$ mA/cm^2 einerseits und den größeren Stromdichten andererseits.

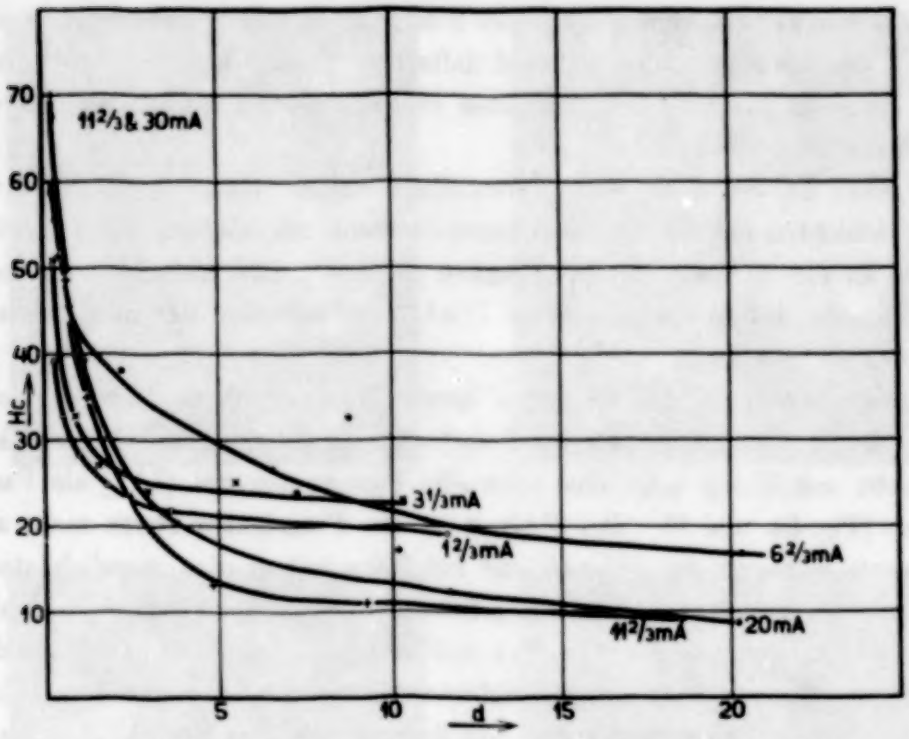


Fig. 1. Eisen. Die Koerzitivkraft als Funktion der Schichtdicke (in μ). Parameter: Stromdichte bei der Bildung der Schichten.

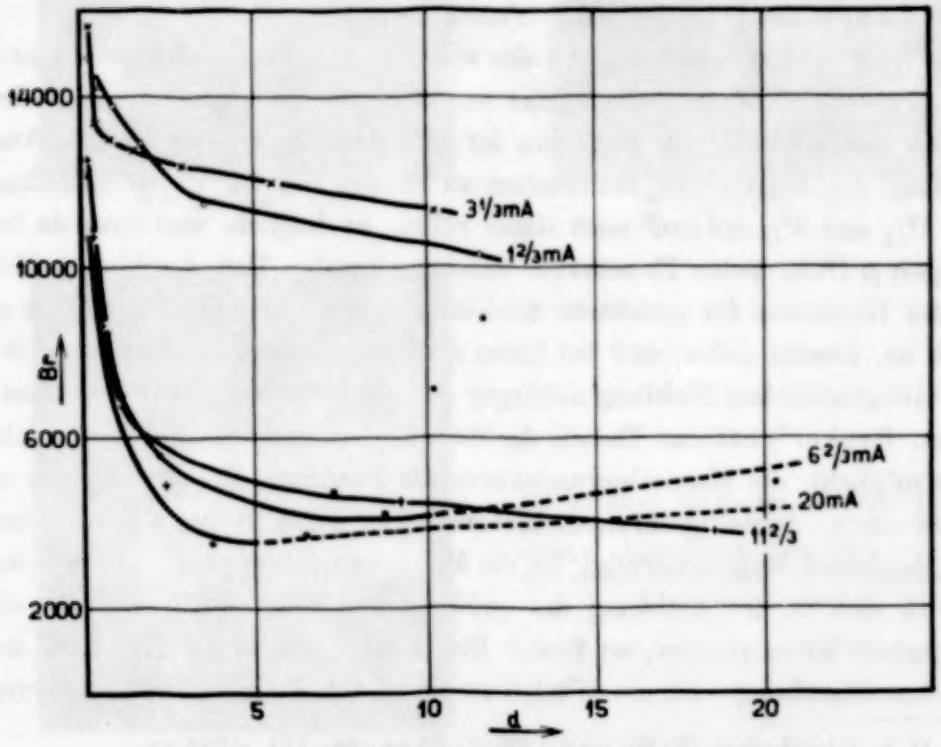


Fig. 2. Eisen. Die Remanenz als Funktion der Schichtdicke (in μ). Parameter: Stromdichte bei der Bildung der Schichten.

Bevor wir die Abhängigkeit der Schichtdicke näher diskutieren, wollen wir zuerst überlegen, ob ein Grund dafür anzugeben ist, daß die Remanenz sich bei den kleinsten Stromdichten so ganz anders verhält als bei den größeren Stromdichten.

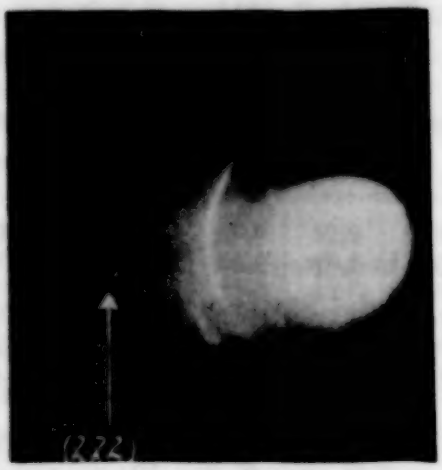
Herr Dr. Burgers war so freundlich, einige Röntgenaufnahmen von den Schichten mit der Debye-Scherrer-Methode zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danken möchte. Die Aufnahmen wurden so gemacht, daß in einer Ebene senkrecht zur Stabachse der Röntgenstrahl die Schicht eben streifte.

Es stellte sich nun folgendes heraus: bei der kleinsten Stromdichte ($1^2/_3$ mA/cm^2) ist bis 3,6 μ keine Fasertextur anwesend. Die nächst dickere Schicht von 11,6 μ zeigt eine schwache Fasertextur mit [111] als Faserachse (Fig. 3a und b). Bei $3^1/_3$ mA ist die Fasertextur etwas mehr ausgeprägt, während bei $6^2/_3$ mA/cm^2 bei 3,6 μ schon eine ziemlich starke Fasertextur auftritt. Die dünnsten Schichten sind aber immer ungerichtet. Dies ist im Einklang mit Glocker und Kaupp[1]), die fanden, daß die dem Stabe zugekehrte Seite einer gerichteten Schicht (elektrolytisch gebildet) im wesentlichen ungerichtet ist. Fig. 3c und d zeigen Röntgenaufnahmen von Schichten von 1,1 und 7,3 μ, die mit $6^2/_3$ mA/cm^2 gebildet worden sind. Wenn Orientierung auftritt, ist immer in Übereinstimmung mit Glocker und Kaupp die [111]-Richtung Faserachse.

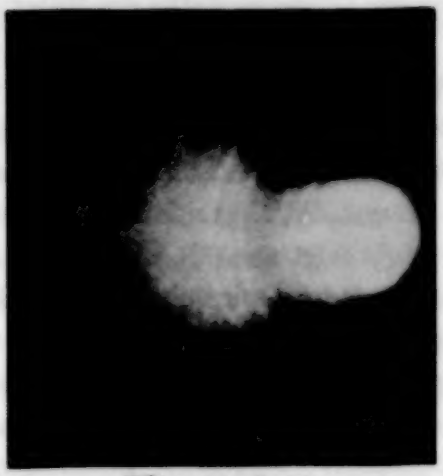
Die dünnsten Schichten sind also alle ungerichtet und hier laufen auch die Kurven der Remanenz einander zu. Man ist also geneigt, dem steilen Abfall der Remanenz als Funktion der Schichtdicke eine allmähliche Ausbildung der Fasertextur zuschreiben zu dürfen (ob die kleine Abnahme bei $1^2/_3$ und $3^1/_3$ mA/cm^2 auch daher rührt, ist fraglich, weil man da bei einigen μ Dicke keine Fasertextur anzeigen kann). Daß der Unterschied in der Remanenz für gerichtete Schichten und ungerichtete Schichten so groß ist, kommt daher, daß bei Eisen die Magnetostriktion stark von der kristallographischen Richtung abhängig ist und selbst ihr Zeichen wechseln kann. Becker[2]) hat eine Theorie der Magnetisierungskurve gegeben, welche es ermöglicht, die Magnetisierungskurve als Funktion der Spannungen zu beschreiben. Diese Spannungen bestimmen in jedem Bezirk die Richtung der spontanen Magnetisierung. Ist die Magnetostriktion positiv, so will der Bezirk sich in der Richtung der größten Spannung einstellen, ist die Magnetostriktion negativ, so findet Einstellung statt in der Richtung der größten Stauchung. Ist der Winkel zwischen der Magnetisierungsrichtung

[1]) R. Glocker u. E. Kaupp, ZS. f. Phys. **24**, 121, 1924.
[2]) R. Becker, ebenda **62**, 253, 1930.

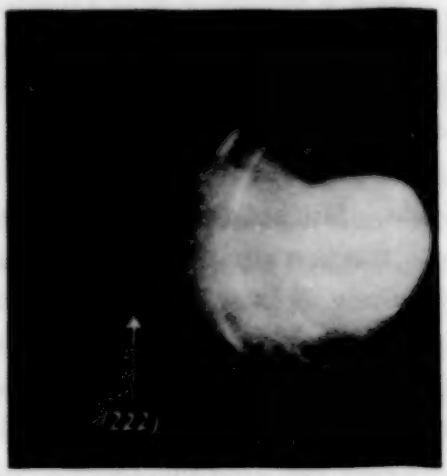
a) $1^2/_3$ mA/cm², 3,6 μ.



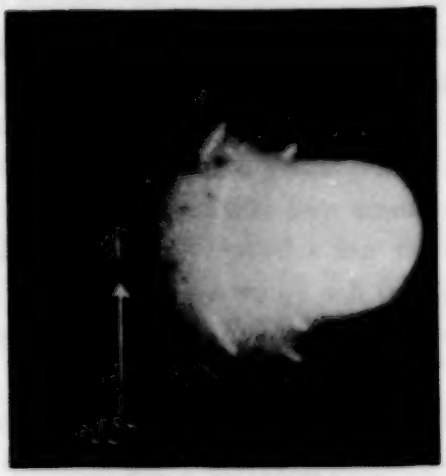
b) $1^2/_3$ mA/cm², 11,6 μ.



c) $6^2/_3$ mA/cm², 1,1 μ.



d) $6^2/_3$ mA/cm², 7,3 μ.



e) Wie d, aber geglüht.
($^1/_2$ Stunde auf 600° im Vakuum.)

Fig. 3. Eisen auf Kupfer. Röntgenaufnahme mit Molybdän-$K\alpha$-Strahlung. (Zr-Filter benutzt.) Abstand Stab—Film etwa 2 cm. Die mit einem Punkt in a und e angedeuteten Ringe sind von Eisen.

im Bezirk (bei Abwesenheit des äußeren Feldes) und der Feldrichtung ε, so findet Becker für die Hysteresekurve dieses Bezirks:

$$B_r = 4\pi J \cos\varepsilon, \tag{1}$$

$$H_c = 4 S A J \sin 2\varepsilon \quad (\text{nur für } \varepsilon > 45^0) \tag{2}$$

$$\mu_0 = \frac{4\pi \sin^2 \varepsilon}{8 S A}. \tag{3}$$

Hier bedeuten:

J die Sättigungsmagnetisierung bei der vorhandenen Temperatur;

S eine Gitterkonstante, die, um die Magnetostriktion richtig beschreiben zu können, den Wert 2 haben muß (theoretisch 0,4);

A die mittlere elastische Verzerrung. Die Spannung folgt also aus $P = AE$, wo E der Elastizitätsmodul ist, welcher für Eisen den Wert 20000 kg/mm^2 hat.

Durch Mittelung über ε bekommt man die Hysteresekurve des Materials. Nun wollen wir bei unseren Schichten so rechnen, als käme da nur ein Wert von ε vor. Dies ist natürlich nicht der Fall. Die ε-Werte werden um einen mittleren Wert schwanken. Zu welchen Resultaten werden wir nun bei unseren Schichten geführt? Betrachten wir erst die kleinste Stromdichte. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Koerzitivkraft ab. Da die Variation von $\sin 2\varepsilon$ nicht sehr groß ist [ε folgt aus (1)], nimmt also die Spannung ab [aus (2)]. Mit abnehmender Spannung wird aber die Tendenz der Bezirke, sich in der Richtung der Spannung (das ist die Richtung der Stabachse) einzustellen, kleiner (für ungerichtetes Eisen ist die Magnetostriktion positiv) und ε nimmt also zu, was eine Abnahme der Remanenz zur Folge hat. Bei den Schichten, aufgenommen mit größerer Stromdichte, kommt aber noch eine Ursache hinzu: es bildet sich eine Fasertextur aus mit der [111]-Achse senkrecht zur Schicht. Die (111)-Ebene liegt also in der Schicht. Nun ist in der (111)-Ebene die Magnetostriktion in allen Richtungen negativ. Die Elementarbezirke wollen sich jetzt senkrecht zur Spannungsrichtung einstellen, ε wird also groß und die Remanenz klein. Es ist daher deutlich, daß bei den Stromdichten, bei denen mit zunehmender Schichtdicke eine Fasertextur auftritt, die Remanenz viel stärker abfällt als bei den Stromdichten, bei denen dies nicht oder nur schwach der Fall ist. Bei der Koerzitivkraft bemerkt man den Einfluß der Fasertextur viel weniger, weil die Koerzitivkraft hauptsächlich durch die Spannung und viel weniger durch ε bestimmt wird.

Da also die Sache bei den Schichten, die mit $1^2/_3$ mA/cm^2 gebildet sind, am einfachsten liegt, weil hier alle Schichten, (ausgenommen die von 11,6 μ, welche schwach gerichtet ist) ungerichtet sind, betrachten wir diese

Schichten etwas näher. In Tabelle 2 sind einige Daten dieser Schichten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Schichtdicke in μ	B_r	H_c	μ_0	μ_m	ε	$\frac{B_r}{H_c}\sin^3\varepsilon$	$A\,10^4$	P	a
0,24	14900	39,2	100	294	45	133	28,8	57,6	1,29
0,51	14200	32,9	110	305	$47^1/_2$	167	24,1	48,2	1,42
0,96	13800	28,4	130	333	49	215	21,0	42,0	1,46
1,72	12900	24,8	120	336	52	260	18,8	37,6	1,54
3,60	11500	21,9	100	330	$56^1/_2$	300	17,5	35,0	1,60
11,6	10300	19,5	90	315	61	360	16,6	33,2	1,71

μ_0 und μ_m sind die gemessenen Anfangs- und Maximalpermeabilitäten. Da μ_0 durch eine Extrapolation bestimmt wird, ist sein Wert unsicherer als die anderen gemessenen Größen. ε, A und P sind schon definiert. ε wurde aus (1) berechnet und A aus (2). Aus (1), (2) und (3) leitet man ab

$$\mu_0 = \frac{B_r}{H_c}\sin^3\varepsilon. \tag{4}$$

Dieser Wert ist in der siebenten Spalte der Tabelle 2 eingetragen. Die Übereinstimmung mit der gemessenen Anfangspermeabilität ist also nicht gut. Bei den dünnen Schichten ist die Übereinstimmung befriedigend (s. Fig. 6).

P gibt die Spannung in kg/mm² ($P = 20000\,A$). Die Größenordnung der Spannung ist im Einklang mit Messungen von Stoney[1]), der die Spannung von Nickelschichten bestimmte durch Messung der Biegung von an nur einer Seite elektrolytisch vernickelten Stahlbändchen. Stoney findet zwischen 5 und 50 μ eine Spannung von 28 kg/mm².

Im Einklang mit der Beckerschen Theorie nimmt ε mit abnehmender Spannung zu.

Die Größe a der Tabelle 2 ist definiert durch die Gleichung:

$$\mu_m = \frac{B_r}{aH_c}. \tag{5}$$

Wie bekannt, gilt für die meisten ferromagnetischen Materialien die Relation von Gumlich[2]), welche durch (5) wiedergegeben wird mit $a = 2$. In Fig. 4 ist a als Funktion der Schichtdicke für drei Stromdichten eingezeichnet. Extrapoliert nach Schichtdicke Null erwarten wir $a = 1$. Der Wert $a = 1$ wird wahrscheinlich dann erreicht, wenn die Hysterese-

[1]) G. G. Stoney, Proc. Roy. Soc. London (A) **82**, 172, 1909.
[2]) E. Gumlich u. R. Schmidt, Elektrot. ZS. **22**, 697, 1901.

kurve die Form eines Rechteckes angenommen hat. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Hysteresekurve mehr und mehr diese rechteckige Gestalt an, wie auch aus der Größe $H_c\left(\frac{dB}{dH}\right)_{H_c}$ folgt. Diese Größe, welche ein Maß ist für die Steilheit der Hysteresekurve im Punkte der Koerzitivkraft, nimmt mit abnehmender Dicke zu. Das kann die Folge sein der zunehmenden Spannung oder der abnehmenden Entmagnetisierung der Elementarbezirke[1]). Der Durchmesser der Elementarbezirke in dickem Material ist wahrscheinlich wohl größer als die Dicke unserer dünnen Schichten. Bozorth und Dillinger[2]) bestimmten das Volumen der Bezirke zu ungefähr 10^{-9} cm³. Sobald die Schichtdicke kleiner wird als der übliche Durchmesser der Bezirke, wird das Verhältnis vom Durchmesser zur Länge kleiner und die Ent-

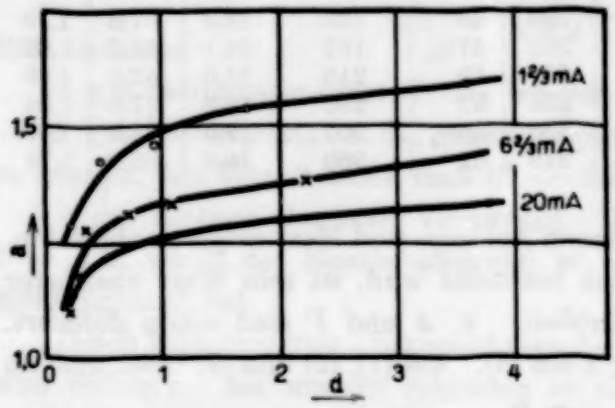


Fig. 4. Eisen. a, definiert durch $\mu_m = \frac{B_r}{a\,H_c}$, als Funktion der Schichtdicke (in μ). Parameter: Stromdichte bei der Bildung der Schichten.

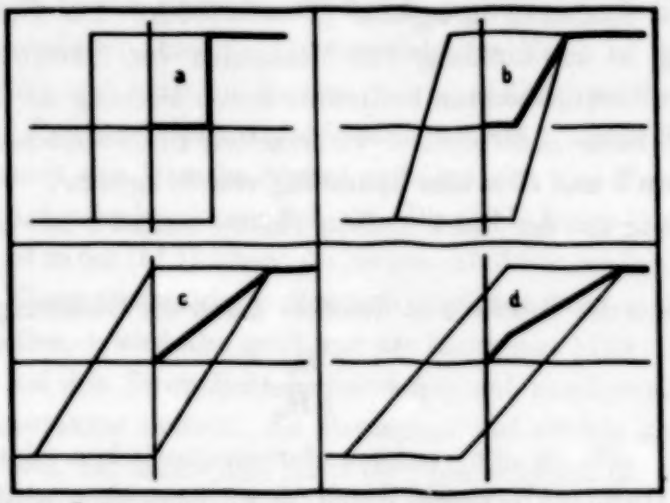


Fig. 5. Änderung der Hysteresekurve und jungfräuliche Kurve bei zunehmender Entmagnetisierung.

[1]) Dies ist also vergleichbar mit „le champ structurel" von P. Weiss (Journ. de phys. **4**, 489, 1905) und von R. Forrer u. J. Martak (ebenda **2**, 198, 1931). R. Becker (ZS. f. Phys. **62**, 256, 1930) weist darauf hin, eigentlich die Entmagnetisierung der Elementarbezirke berücksichtigen zu müssen, während dies aber wegen der unbekannten Form der Bezirke nicht möglich ist.

[2]) R. M. Bozorth u. J. S. Dillinger, Phys. Rev. **35**, 733, 1930.

magnetisierung nimmt ab. Wir wollen nun sehen, zu welchen Resultaten wir geführt werden, wenn wir diese abnehmende Entmagnetisierung berücksichtigen. In Fig. 5a ist eine Hysteresekurve gezeichnet für $\varepsilon = 0$, deren Entmagnetisierungsfaktor N Null ist. Die jungfräuliche Kurve, welche dick eingezeichnet ist, ist immer mitten zwischen steigendem und absteigendem Aste angenommen[1]). Der Entmagnetisierungsfaktor nimmt in Fig. 5 von a nach d zu. Betrachten wir nun unsere Größe a in den Fig. 5a bis 5d. a hat hier der Reihe nach die Werte: 1, $1^1/_2$, 2 und 1. Nun messen wir natürlich immer ein Mittel über viele N-Werte. Mit zunehmender Entmagnetisierung erwarten wir also, daß a von 1 bis zu einem Maximum ($a < 2$) zunimmt, um dann wieder nach 1 abzufallen. Der erste Teil dieser Kurve beschreibt unsere Messungen.

Wie steht es nun mit der Anfangspermeabilität? Diese ist in Fig. 5a und 5b gleich Null. In Fig. 5c wird ein endlicher Wert erreicht, der sich bei ein wenig größerer Entmagnetisierung verdoppelt, um dann kontinuierlich abzufallen. Wegen der Mittelung über verschiedene N erwarten wir also mit zunehmender Entmagnetisierung ein Maximum und dann ein Abfallen. Auch das haben wir eben beobachtet (Tabelle 2). Anfangs- und Maximalpermeabilität werden also richtig durch abnehmende Entmagnetisierung mit abnehmender Schichtdicke beschrieben (die Maximalpermeabilität, weil a richtig beschrieben wird). Die Remanenz nimmt auch mit abnehmendem N zu. Die Koerzitivkraft wird nicht beeinflußt. Deren Zunahme muß also wohl der Zunahme der Spannungen zu verdanken sein. Inwieweit aber z. B. die Zunahme der Remanenz eine Folge ist der Änderung von ε (zufolge der zunehmenden Spannung) oder der abnehmenden Entmagnetisierung (zufolge der abnehmenden Schichtdicke), ist nicht zu entscheiden.

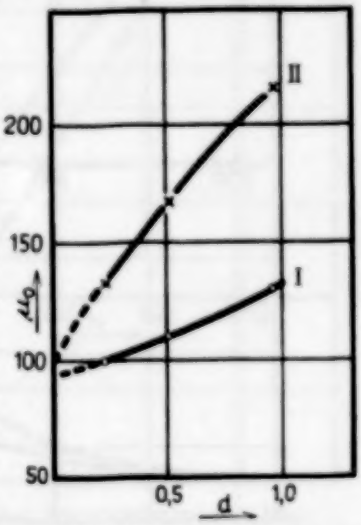


Fig. 6. Eisen. Anfangspermeabilität als Funktion der Schichtdicke (in μ). I gemessen, II. berechnet.

Wir wollen nun noch überlegen, ob die Größenordnung der Entmagnetisierung, die wir hier brauchen, um unsere Messungen zu erklären, plausibel ist. Ganz grob (wir sehen ab von der gegenseitigen magnetischen Wechselwirkung) können wir folgendes sagen: Die maximale Anfangspermeabilität

[1]) W. Elenbaas, Physica **12**, 125, 1932.

wird sofort nach Fig. 5c erreicht. Der Entmagnetisierungsfaktor ist in 5c $4\pi\frac{H_c}{B_r}$. Wir erreichen das Maximum bei 1 μ (Tabelle 2). Bei 1 μ Schichtdicke ist also $N = 4\pi\frac{H_c}{B_r}$. Nun können wir auch noch N aus dem Wert von a berechnen. Dieser ist bei 1 μ 1,5. In Fig. 5b, wo $a = 1^1/_2$ ist, ist $N = 4\pi\frac{\frac{1}{2}H_c}{B_r}$. Wir können also für 1 μ Schichtdicke $N = 4\pi\,{}^3/_4\frac{H_c}{B_r}$ $= \frac{3\pi H_c}{B_r} = 0{,}019$ annehmen. Dieser Wert von N gehört zu einem

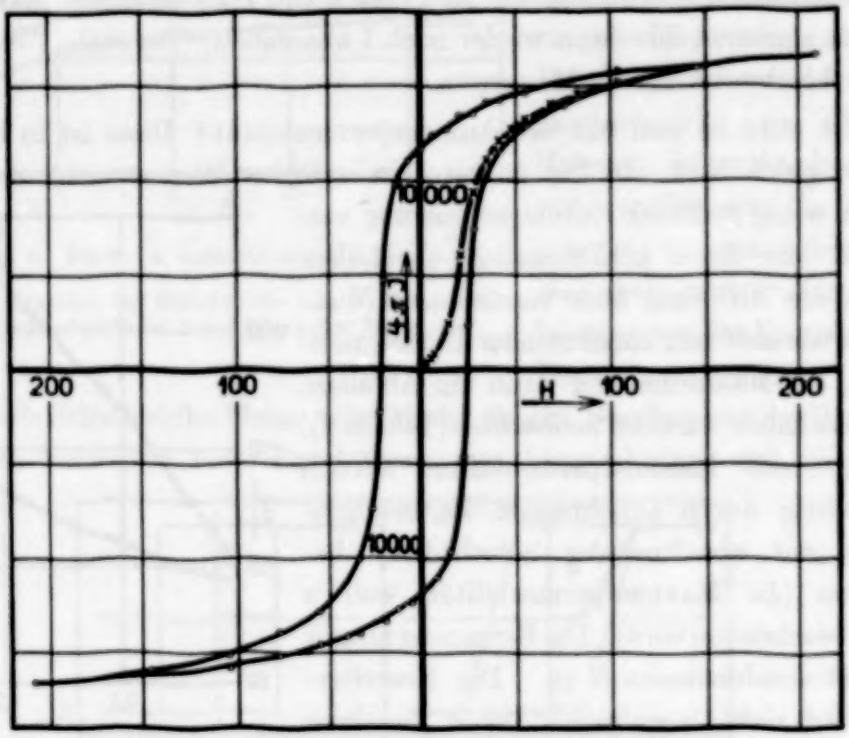


Fig. 7. Eisen. Hysteresekurve und jungfräuliche Kurve einer 3,6 μ dicken Schicht, welche mit einer Stromdichte von $1^2/_3$ mA/cm² gebildet worden ist. Maximal erreichte Feldstärke bei der Messung 840 Gauß.

Formfaktor $\beta = d/L = 0{,}025$ (d = Durchmesser, L = Länge). Ist also der Bezirk zylinderförmig, dann ist die Länge $L = 1\,\mu/0{,}025 = 40\,\mu$ (weil wir in Fig. 5a $\varepsilon = 0$ angenommen haben, berechneten wir die Länge zu klein). Das ist jedenfalls eine plausible Größe. Die Größe 10^{-9} cm³ von Bozorth und Dillinger wird z. B. erreicht bei Zylinder von 50 μ Länge und 5 μ Durchmesser.

In Fig. 6 ist der gemessene und der berechnete Wert von μ_0 (Tabelle 2) gezeichnet. Bei der Schichtdicke Null scheinen diese zwei Werte übereinzustimmen. Nun ist da auch der Entmagnetisierungsfaktor der Bezirke

Null geworden, so daß eine Unsicherheit der Beckerschen Theorie hier weggefallen ist. Es ist wohl sehr merkwürdig, daß die Übereinstimmung bei Schichtdicke Null genau ist, weil doch Becker, die Vernachlässigung der Entmagnetisierung der Bezirke ausgenommen, vereinfachende Annahmen machen mußte. Die Annahme der abnehmenden Entmagnetisierung bei abnehmender Schichtdicke gibt also eine richtige Beschreibung der Beobachtungen. Inwieweit aber diese Entmagnetisierung der Bezirke hier eine Rolle spielt, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. (Die Übereinstimmung bei Schichtdicke Null könnte auch noch die Folge des Verschwindens einer kleinen Orientierung sein.)

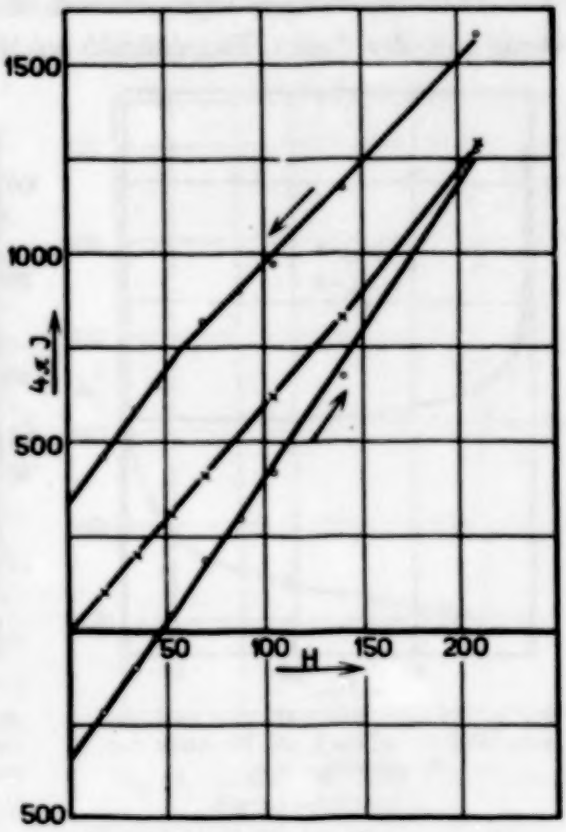


Fig. 8. Nickel. Hysteresekurve und jungfräuliche Kurve einer 6,4 μ dicken Schicht, welche mit $6^2/_3$ mA/cm² gebildet worden ist. Die maximale Feldstärke bei der Messung war 840 Gauß.

In Fig. 7 ist eine der Hysteresekurven abgebildet. Es muß noch bemerkt werden, daß Maurain sowie Kaufmann und Meier ihre Schichten bildeten bei Anwesenheit eines dem Stabe parallelen Magnetfeldes. Wir bildeten unsere Schichten ohne Anwesenheit eines Magnetfeldes (das Erdfeld wurde aber nicht kompensiert). Um den Einfluß eines Magnetfeldes zu sehen, bildeten wir auch einige Schichten in einem Magnetfelde von 200 Gauß, dem Stabe parallel, konnten aber keinen Einfluß des Magnetfeldes auf die Schichten konstatieren. Von fünf mit Magnetfeld gebildeten Schichten war

$$\frac{\Sigma H_c}{5} = 34{,}8 \quad \text{und} \quad \frac{\Sigma B_r}{5} = 9800,$$

während diese Größen, aus den Kurven der Fig. 1 und 2 bestimmt,

$$\frac{\Sigma H_c}{5} = 35{,}2 \quad \text{und} \quad \frac{\Sigma B_r}{5} = 10\,000$$

lieferten. Das Magnetfeld während der Bildung der Schichten scheint also keinen Einfluß auf die konstant gewordenen magnetischen Eigenschaften zu haben (ob ein Unterschied gleich nach der Herstellung der Schichten vorhanden ist, wurde nicht untersucht).

B. Nickel. Wir stellten auch einige Nickelschichten her, aber nur mit einer Stromdichte von $6^2/_3$ mA/cm^2.

Die magnetischen Eigenschaften dieser Schichten änderten sich nur wenig mit der Zeit. Die definitiven Messungen wurden wieder mehrere

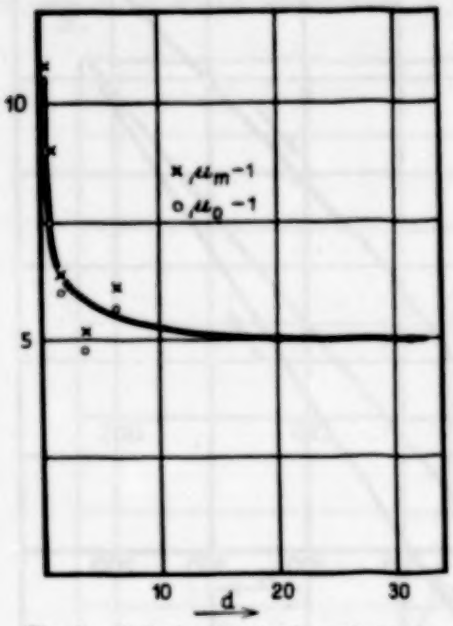


Fig. 9. Nickel. Maximal- und Anfangspermeabilität minus 1 als Funktion der Schichtdicke in μ.

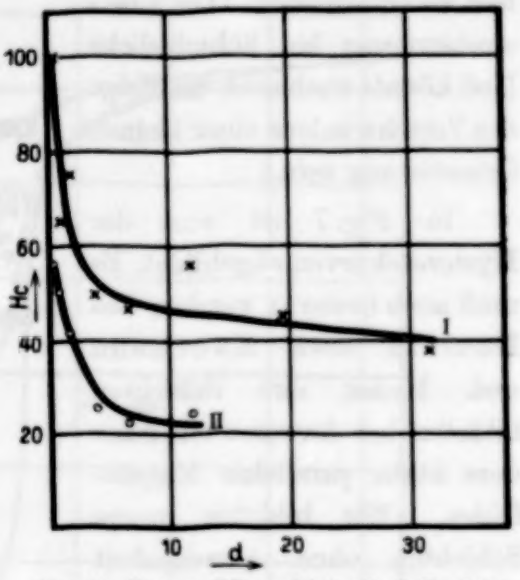


Fig. 10. Nickel. I Koerzitivkraft als Funktion der Schichtdicke in μ. II Koerzitivkraft nach $^3/_4$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 450°.

Wochen nach der Herstellung ausgeführt. In Fig. 8 geben wir eine Hysteresekurve und jungfräuliche Kurve wieder. Die maximale Feldstärke bei der Messung betrug 840 Gauß. Wie man sieht, sind die Nickelschichten schwer magnetisierbar. Der Unterschied zwischen Anfangs- und Maximalpermeabilität ist gering. In Fig. 9 sind diese Größen als Funktion der Schichtdicke gezeichnet. In Fig. 10 gibt die Kurve I die Koerzitivkraft, während in Fig. 11 die Remanenz als Funktion der Schichtdicke gezeichnet ist. Wenn auch hier wie bei Eisen die größte Spannung in der Stabrichtung liegt, müssen wir nach der Beckerschen Theorie Hysteresekurven von der Form der Fig. 8 erwarten[1]). Die Elementarbezirke wollen sich senkrecht zur Spannungsrichtung einstellen, was eine kleine Remanenz zur Folge hat.

[1]) Vgl. M. Kersten, ZS. f. Phys. **71**, 553, 1931.

Aus Formel (1) finden wir für ε Werte zwischen 78 und 88°. Durch die große Spannung ist die Anfangspermeabilität klein, denn für $\varepsilon = 90^0$ leitet Becker ab:

$$\mu_0 = \frac{c}{\sigma}, \tag{6}$$

wo σ die Spannung in der Magnetisierungsrichtung bedeutet.

Im großen und ganzen ist also die Messung mit der Beckerschen Theorie im Einklang. Betrachten wir aber die Abhängigkeit von der Schichtdicke, so ist das nicht mehr mit dieser Theorie zu beschreiben. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die Koerzitivkraft zu. Das deutet also auf eine zunehmende Spannung, wie es auch bei Eisen der Fall war. Leider hat Stoney[1]) die Spannung der Nickelschichten nur bis 5 μ bestimmt. Oberhalb 5 μ findet er eine konstante Spannung von 28 kg/mm². Unter 5 μ finden wir aber eine deutliche Zunahme der Koerzitivkraft. Mit Becker erwarten wir also mit abnehmender Dicke eine abnehmende Remanenz und Anfangspermeabilität und diese nehmen hingegen zu.

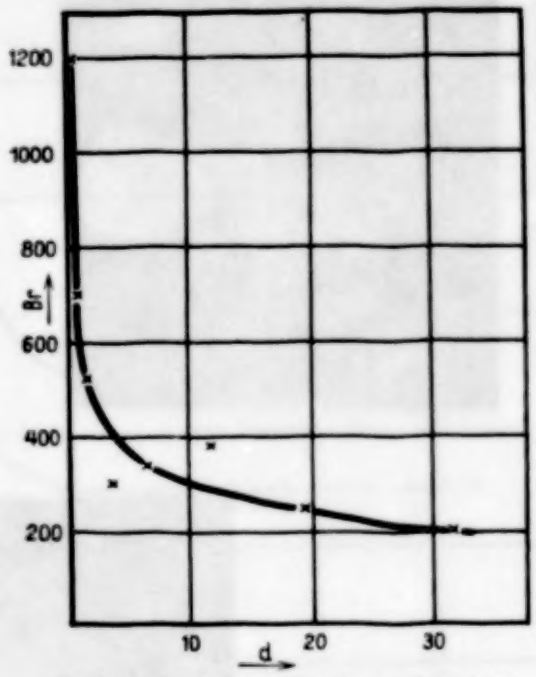


Fig. 11. Nickel. Remanenz als Funktion der Schichtdicke in μ.

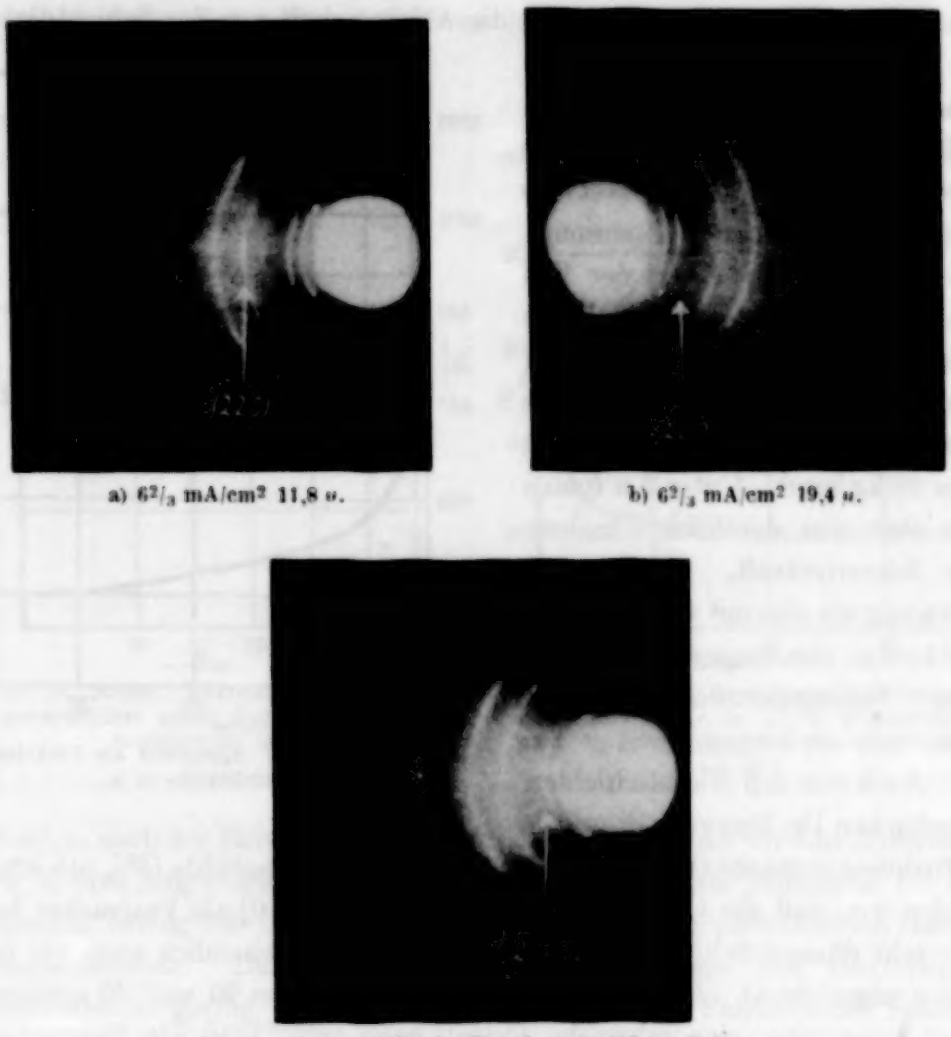
Auch von den Nickelschichten wurden von Dr. Burgers Röntgenaufnahmen gemacht (Fig. 12a und b). Bei dieser Stromdichte ($6^2/_3$ mA/cm²) finden wir, daß die Orientierung bis 12 μ Dicke [110] als Faserachse hat (die sehr dünnen Schichten unterhalb 1 μ sind wahrscheinlich auch wie bei Eisen ungerichtet). Die Randzonen der Schichten von 20 und 30 μ zeigen aber keine oder eine schwache Orientierung mit [100] als Faserachse. Glocker und Kaupp[2]) finden bei 70 μ Dicke und 5 mA/cm² eine nicht starke Orientierung mit [100] als Faserachse.

Da sich bei Nickel die Magnetostriktion nicht stark mit der Kristallrichtung ändert und jedenfalls immer negativ ist, ist es nicht wahrscheinlich,

[1]) G. G. Stoney, l. c.

[2]) R. Glocker u. E. Kaupp, l. c. Die Möglichkeit der beiden Orientierungen findet man auch bei W. A. Wood, Proc. Phys. Soc. **43**, 138, 1931.

daß die Zunahme der Remanenz und Anfangspermeabilität durch das Abnehmen der Fasertextur zu erklären ist. Daß der Einfluß der Fasertextur nicht groß ist, folgt auch daraus, daß die Punkte bei 20 und 30 μ (wo [110] nicht in der ganzen Schicht Faserachse ist) doch auf den Verlängerungen der Kurven liegen, welche durch die Punkte bis 12 μ gezogen sind.



a) $6^2/_3$ mA/cm² 11,8 μ. b) $6^2/_3$ mA/cm² 19,4 μ.

c) Wie a, aber geglüht ($^3/_4$ Stunde auf 450° im Vakuum).

Fig. 12. Nickel auf Kupfer. Röntgenaufnahme mit Molybdän-$K\alpha$-Strahlung (Zr-Filter benutzt). Abstand Stab—Film etwa 2 cm.

Bei den dicken Schichten ist die Übereinstimmung mit den Messungen von Kersten ziemlich gut. Wir zeigen das an Tabelle 3. Hier ist H_c die Koerzitivkraft abgelesen aus Fig. 10, Kurve I. Hieraus leiten wir nun die Spannung σ ab mit Hilfe der Messungen von Kersten. Kersten findet

H_c proportional σ oder ungefähr $\sigma = 1{,}25\, H_c$ (σ in kg/mm²). Dieser Wert von σ ist in der dritten Spalte eingetragen. Für ungerichtetes Nickel folgt die Anfangspermeabilität nun aus:

$$\mu_0 - 1 = \frac{300}{\sigma}. \tag{7}$$

In unserem Falle liegt die (110)-Ebene in der Magnetisierungsrichtung. Weil die mittlere Magnetostriktion in der (110)-Ebene nicht viel von der Magnetostriktion ungerichteten Nickels abweicht, können wir für die Schätzung der Tabelle 3 den Faktor 300 von (7) beibehalten. Diese mit (7) berechneten Werte von $(\mu_0 - 1)$ sind in der vierten Spalte der Tabelle 3 eingetragen, während in der fünften Spalte die gemessenen $(\mu_0 - 1)$-Werte gegeben sind.

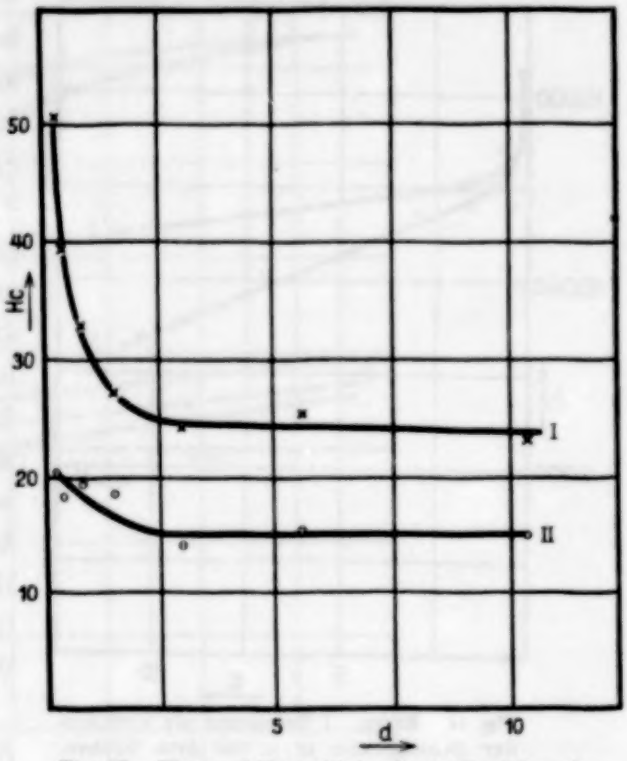


Fig. 13. Eisen. I Koerzitivkraft als Funktion der Schichtdicke in μ vor dem Glühen. II Koerzitivkraft nach $^1/_2$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 600°.

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Wert von $\mu_0 - 1$ bei den großen Schichtdicken befriedigend. Mit abnehmender Schichtdicke erwartet man aber eine Abnahme von $(\mu_0 - 1)$, während wir eine Zunahme von $\mu_0 - 1$ messen. Um diese große Abweichung auch durch die abnehmende Entmagnetisierung der Elementarbezirke erklären zu können, müßte man

Tabelle 3.

Schichtdicke in μ	H_c	σ	$(\mu_0 - 1)_{\text{berechnet}}$	$(\mu_0 - 1)_{\text{gemessen}}$
$^1/_2$	90	122	2,45	9
1	72	90	3,3	7
2	60	75	4,0	6,2
5	50	62	4,85	5,5
10	46	57	5,25	5,2
20	43	54	5,55	5,0
30	40	50	6,0	5,0

den Elementarbezirken in dickem Material eine kugelförmige Gestalt zuschreiben, was nicht sehr wahrscheinlich ist.

Daß die Übereinstimmung mit der Theorie bei Eisen bei den kleinen Schichtdicken und bei Nickel bei den großen Schichtdicken stattfindet, ist nicht verwunderlich. Bei Eisen war die Formel für die Energie des verzerrten Dipolgitters rein theoretisch, während bei Nickel diese Formel von Becker so gewählt wurde, daß die Magnetostriktion richtig beschrieben wurde. Die Formeln sind also bei Nickel von vornherein auf dickes Material eingestellt und wurden auch von Kersten an dickem Material völlig bestätigt.

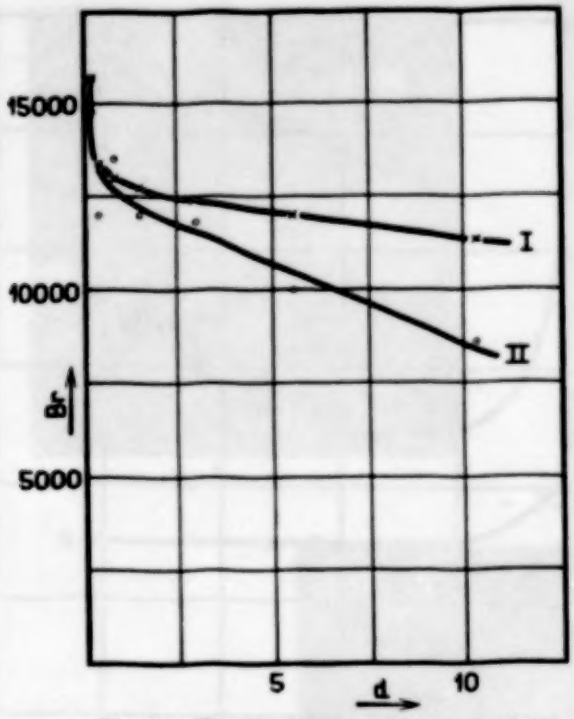


Fig. 14. Eisen. I Remanenz als Funktion der Schichtdicke in μ vor dem Glühen. II Remanenz nach $^1/_2$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 600°.

Die schon bei Eisen eingeführte Größe a ist hier nicht oder sehr wenig von der Schichtdicke abhängig. Ihr Wert ist immer $1{,}14 \pm 0{,}06$. Dies kommt daher, daß die Form der Hysteresekurven durch Fig. 5d wieder gegeben wird. Eine Änderung der Neigung der Hysteresekurve hat in diesem Gebiet keinen Einfluß auf den Wert von a (a immer gleich 1).

4. Glühen der Schichten. A. Eisen. Die Schichten, die mit $3^1/_3$ mA/cm^2 gebildet waren, wurden während einer halben Stunde bei 600° im Vakuum erhitzt und langsam abgekühlt. Die [111]-Richtung bleibt Faserachse (Fig. 3e).

Wir erwarten durch diese Behandlung Abnahme der Spannungen und also eine kleinere Koerzitivkraft und Remanenz (ε wird größer). Dies ist auch der Fall. In Fig. 13 sind die Koerzitivkräfte und in Fig. 14 die Remanenzen vor und nach dem Glühen eingezeichnet (die Messung geschah wieder längere Zeit nach dem Glühen). H_c ist bei allen Schichtdicken viel kleiner geworden. Die Remanenz hat aber bei den dünnsten Schichten nur wenig abgenommen, was also darauf hinweist, daß bei den dünnsten Schichten die Spannung nicht die hauptsächlich maßgebende Größe für die Magnetisierung ist.

B. Nickel. Die Nickelschichten von 0,4 bis 12 μ wurden $^3/_4$ Stunden auf 450° im Vakuum erhitzt. Die Hysteresekurve ist nun wesentlich geändert, wie Fig. 15 zeigt. Hier bedeutet II die Kurve nach und I vor dem Glühen.

Eine Röntgenaufnahme der Schichten erwies, daß die Fasertextur sich durch die Erhitzung geändert hat (Fig. 12c). Bei den geglühten Schichten steht [100] senkrecht zur Schicht.

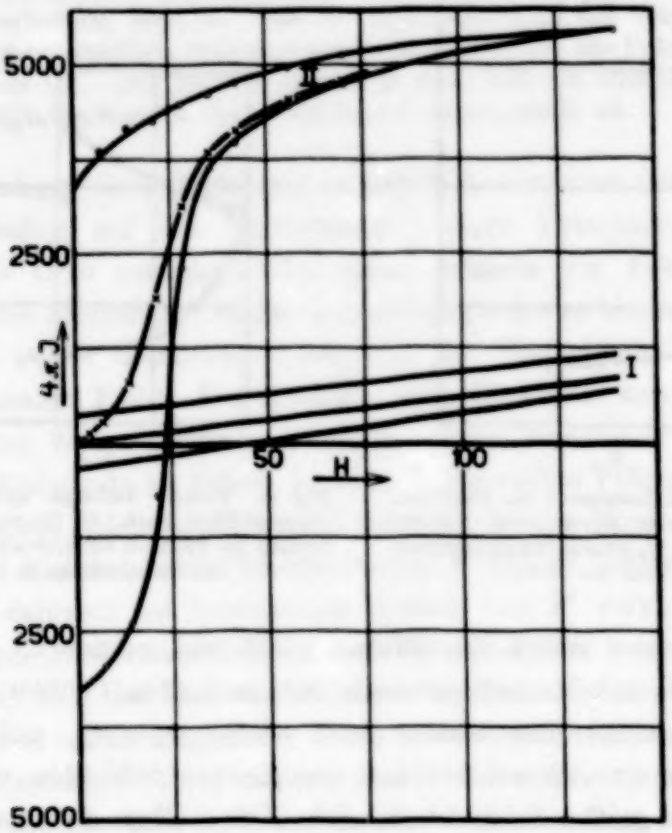


Fig. 15. Nickel. I Dieselben Kurven wie in Fig. 8.
II Dieselben Kurven nach $^3/_4$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 450°

Ob der große Unterschied zwischen den Hysteresekurven vor und nach dem Glühen hauptsächlich die Folge der Änderung der Fasertextur oder der Abnahme der Spannung ist, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß die Fasertextur hier einen so großen Einfluß hat, während eine Abnahme der Spannung jedenfalls eine Zunahme der Remanenz zur Folge hat, weil hier ε mit abnehmender Spannung abnimmt. Überdies ist die Magnetostriktion in der (100)-Ebene stärker negativ als in der (110)-Ebene, so daß wir durch die Änderung der Orientierung eben eine Zunahme von ε erwarten.

In Fig. 10 stellt Kurve II die Koerzitivkraft nach dem Glühen dar. Wie wir an Fig. 15 sehen, ist die Remanenz durch das Glühen viel größer geworden. Dennoch ist dies nur der Fall bei den dickeren Schichten. In Fig. 16 stellt Kurve I die Remanenz vor und II die Remanenz nach dem Glühen dar. Extrapoliert auf Schichtdicke Null gibt das keine Zunahme durch das Glühen. Auch die Form der jungfräulichen Kurve wird bei den

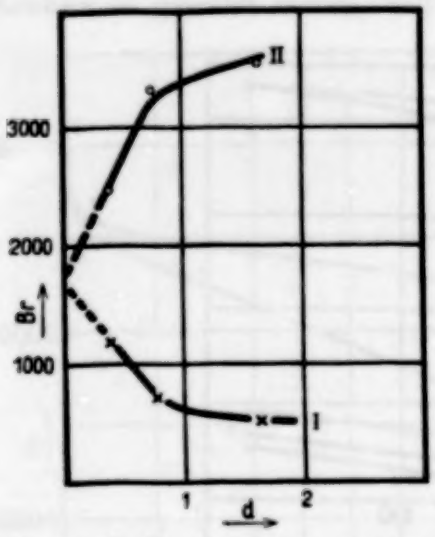


Fig. 16. Nickel. I Remanenz als Funktion der Schichtdicke in μ vor dem Glühen. II Remanenz nach $^3/_4$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 450°.

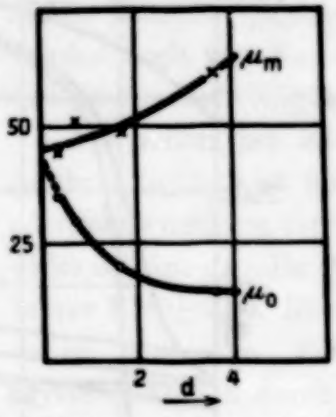


Fig. 17. Nickel. Anfangs- und Maximal permeabilität nach $^3/_4$ Stunde langem Glühen im Vakuum bei 450° als Funktion der Schichtdicke in μ.

dünnsten Schichten durch das Glühen nicht viel geändert. In Fig. 17 ist die Anfangs- und Maximalpermeabilität nach dem Glühen gezeichnet. Bei der Schichtdicke Null scheint auch wieder $\mu_0 = \mu_m$, und die jungfräuliche Kurve ist also wie bei den ungeglühten Schichten eine gerade Linie über einen großen Feldstärkebereich. Das Glühen, welches also einen sehr großen Einfluß auf die dicken Nickelschichten hat, kann offenbar ganz dünne Schichten nicht oder sehr wenig beeinflussen. Da ist also wieder die Schichtdicke bestimmend und nicht die Spannung.

Eindhoven, 11. April 1932.

Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen.

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Mai 1932.)

Ein Elektron kann unter Umständen an der Grenzfläche eines periodischen Potentialgitters (Kristall) gebunden werden, wenn seine Energie W erstens auf eine „verbotene Strecke" des Energiespektrums des (unbegrenzt fortgesetzten) Potentialgitters fällt und zweitens kleiner als die Potentialenergie U_0 im Außenraum ist. Die Eigenfunktion ψ eines solchen Oberflächenzustandes fällt beiderseits der Grenzfläche exponentiell ab.

Die Bindung eines Elektrons an einem bestimmten Orte des Raumes wird gewöhnlich auf das Vorhandensein einer Potentialmulde an dem betreffenden Orte zurückgeführt; dabei müssen die Potentialschwellen beiderseits des Bindungsortes die Gesamtenergie des zu bindenden Elektrons übertreffen. (Wir beschränken uns hier der Einfachheit halber auf den eindimensionalen Fall.) Die Bindung eines Elektrons kann aber auch in einer anderen Weise zustande kommen. Statt beiderseits des Bindungsortes Potentialwände zu haben, kann z. B. die rechte Potentialwand durch ein periodisches Potentialfeld ersetzt werden. Ist der Maximalbetrag dieses Feldes $U(x)$ kleiner als die Gesamtenergie W des zu bindenden Elektrons, so wird es dennoch bei bestimmten Werten von W vorkommen, daß die entsprechende Elektronenwelle an dem Potentialgitter total reflektiert sein wird. Somit wird das Elektron zwischen der Potentialwand links und dem Potentialgitter rechts eingesperrt — die ψ-Funktion wird an der Trennungsfläche ein Maximum haben und von da ab beiderseits exponentiell abfallen.

Mathematisch läßt sich der Sachverhalt wie folgt beschreiben. In einem Potentialgitter der Periode d besitzt die Schrödingersche Wellengleichung nach den allgemeinen Sätzen der Theorie der Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten zwei unabhängige Lösungen von der Form

$$\psi = e^{i\alpha_1 x} u_1(x) + e^{i\alpha_2 x} u_2(x),$$

wo $u_1(x)$ und $u_2(x)$ periodische Funktionen der Periode d und die Konstanten α_1 und α_2 bestimmte Funktionen der Elektronenenergie W sind.

In einem *unbegrenzten* Gitter führen die Schrödingerschen „natürlichen Bedingungen" zu der Forderung, daß die Exponenten α_1 und α_2 reell ausfallen. Dementsprechend besteht das Energiespektrum aus kontinuierlichen Strecken oder „Zonen" $W_h \leq W \leq W'_h$ (h-te Zone), innerhalb

deren diese Forderung erfüllt ist, und die durch „verbotene Strecken" $W'_{k-1} < W < W_k$ (α_1 und α_2 imaginär oder komplex) getrennt sind.

Betrachtet man aber ein *begrenztes* Gitter, das sich z. B. von $x = 0$ in der Richtung der positiven x-Achse erstreckt, so werden auch die auf den „verbotenen" Strecken liegenden Energiewerte W erlaubt, sofern man diejenige von den entsprechenden Wellenfunktionen ψ auswählt, deren Exponent $i\alpha x$ einen *negativen* Reellteil hat und die somit von $x = 0$ exponentiell nach rechts abfallen. Im Falle eines begrenzten Gitters müssen aber noch die Stetigkeitsbedingungen für ψ und $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ in dem Grenzpunkt $x = 0$ berücksichtigt werden.

Im Falle des einfachen Gittermodells von Kronig und Penney[1]) können alle Rechnungen sehr einfach durchgeführt werden. Übertrifft die potentielle Energie im Außenraum die Elektronenenergie W, so zeigt sich, daß es im allgemeinen auf jeder „verbotenen" Strecke $W'_{k-1} < W < W_k$ einen Eigenwert W^*_k gibt, bei welchem die Grenzbedingungen erfüllt werden können. Diese Elektronenzustände können im Gegensatz zu den übrigen als Oberflächenzustände bezeichnet werden, denn die entsprechenden normierten Eigenfunktionen ψ besitzen nur dicht an der Oberfläche einen von Null merklich verschiedenen Wert.

Die mögliche Bedeutung dieser Elektronenzustände für die Frage nach der Natur der Potentialschwelle an einer Kristalloberfläche sowie für das Verständnis des in dielektrischen Kristallen auftretenden Gegensatzes zwischen der „freien" Beweglichkeit der Photoelektronen im Kristallinnern und der Bindung der von außen in den Kristall eintretenden Elektronen an seiner Oberfläche wird in einer ausführlichen Mitteilung besprochen werden, die demnächst in der „Physikalischen Zeitschrift der Sowjetunion" erscheinen wird.

Moskau, Physik. Forschungsinstitut der Universität.

---

[1]) R. de L. Kronig u. W. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931.

Neue Form eines ultraviolettdurchlässigen Polarisationsprismas[1]).

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Mai 1932.)

Es wird ein neues Verfahren erläutert, welches es ermöglicht, Polarisationsprismen auch in vollkommenster Weise für Arbeiten im kurzwelligen Gebiet zu verwenden.

Bei Untersuchungen des polarisierten Lichtes im kurzwelligen Gebiet hat man bisher in der Hauptsache die Foucaultschen und Glanschen Prismen, bei denen die zwei Prismenhälften durch eine Luftschicht getrennt sind, benutzt. Soweit es sich nur um die Durchlässigkeit im UV-Gebiet handelt, sind diese Konstruktionen zweifellos die günstigsten, da bei allen übrigen gebräuchlichen Polarisationsprismen die kurzwelligen Strahlen durch die aus Kanadabalsam oder Leinöl bestehende Kittschicht absorbiert werden. Aber diesen Prismen mit Luftschicht haften wieder andere Mängel an. Zunächst ist der Öffnungswinkel — das polarisierte Bildfeld — merklich kleiner als bei den gekitteten Prismen. Während die für exakte Arbeiten besonders benutzte vollkommenste Konstruktion nach Glan-Thomsen (mit senkrechten Endflächen und mit Leinöl gekittet) ein polarisiertes Bildfeld — je nach ihrer Länge — von 20 bis 30° hat, beträgt es bei den vorgenannten Prismen mit Luftschicht nur 8 bis 9°. Der weitere Nachteil dieser Prismenformen ist, daß infolge der Reflexionen an den beiden inneren, durch die Luftschicht getrennten Flächen die Auslöschung nicht so vollkommen ist, wie bei den gekitteten oder mit einer Flüssigkeit zusammengelegten Prismen.

Nun hat man aber auch schon mehrfach versucht, die gebräuchlichen Prismen mit einer Flüssigkeit zu verbinden, die zunächst die kurzwelligen Strahlen durchläßt und außerdem — wie z. B. Glycerin- oder Ricinusöl — einen Brechungsindex hat, der gleich dem des durch das Prisma gehenden extraordinären Strahls ist. Aber beide Flüssigkeiten haben auch ihre großen Nachteile. Das meist gebräuchliche und sehr gut durchlässige Glycerin wird dadurch, daß sich beide Prismenhälften immer mehr zusammenziehen, weggepreßt und es tritt dann — wohl infolge dünner Luftbläschen oder geringer Wasserausscheidungen — totale Reflexion an der Trennungsfläche ein, so daß an diesen Stellen überhaupt kein Licht mehr durch das

[1]) D. R. G. M. Nr. 1220689.

Nicol geht. Es kommt auch vor, daß sich die zwei Nicolhälften an kleinen Stellen so zusammenpressen, daß optischer Kontakt entsteht und dazu kein polarisiertes Licht mehr an diesen Stellen austreten kann. Deshalb hat sich diese Art der Verbindung beider Prismenhälften mit Glycerin nicht bewährt. Ricinusöl, das sich indes zum Zusammenkleben beider Prismenhälften besser bewährt hat, leidet an dem Übelstand, daß es nach einiger Zeit schon stark an seiner UV-Durchlässigkeit einbüßt und deshalb von Zeit zu Zeit Neuklebungen vorgenommen werden müssen, die dann jedesmal eine gewisse Zerlegung und Neujustierung des betreffenden Apparates bedingen.

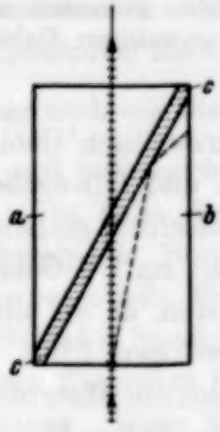


Fig. 1. Ultraviolettdurchlässiges Polarisationsprisma. *a* und *b* sind die beiden Prismenhälften, *c* ist der mit der Flüssigkeit auszufüllende Luftraum.

Diese erwähnten Nachteile der mit Glycerin oder Ricinusöl zusammengeklebten Prismen konnte ich in folgender Weise gründlich beseitigen: Beide Prismenhälften sind nicht mehr wie bisher zusammengekittet oder zusammengeklebt, sondern zunächst durch einen dünnen Luftabstand (Fig. 1) voneinander getrennt. Diese Luftschicht wird mit einer Flüssigkeit ausgefüllt, deren Brechungsindex dem des durchgehenden extraordinären Strahls entspricht. Nachdem die Flüssigkeit zwischen die Prismen gebracht ist, wird das Prisma so abgedichtet, daß von der Flüssigkeit nichts entweichen kann.

Polarisationsprismen, in dieser Art hergestellt, haben sich gut und als durchaus dauerhaft bewährt. Die Verwendbarkeit geht bis etwa 0,250 μ, denn unterhalb 0,250 μ beginnt der Kalkspat selbst merklich zu absorbieren. Glycerin indes läßt die kurzwelligen Strahlen noch bis 0,185 μ hindurch.

Berichtigung

zu der Arbeit „Konfigurationsraum und zweite Quantelung"[1]) von V. Fock.

Auf S. 628 der genannten Arbeit müssen in den Formeln (23a) und (23b), und folglich auch in der nicht numerierten Formel für c^*, die Operatoren U_r und U_r^+ in anderer Reihenfolge stehen (also z. B. $U_r U_r = 1$; $U_r^+ U_r \neq 1$). Trotzdem ist Formel (19a) richtig, wie sie hingeschrieben ist, denn wegen der Multiplikation mit n_p bzw. mit $n_p (n_q - \delta_{pq})$ ist dort die Reihenfolge der U-Faktoren gleichgültig. Ebenso sind auch alle weiteren Formeln richtig.

[1]) ZS. f. Phys. **75**, 622, 1932.

Autorenregister.

Alexandrow, W. Über die Durchlässigkeit der rein Coulombschen Sperrgebiete für α-Teilchen. S. 415.

Alper, Tikvah. Über die δ-Strahlen und die Beziehung zwischen Reichweite und Geschwindigkeit für langsame Elektronen. S. 172.

Atorf, H. Die zeitliche Desakkommodation kleiner symmetrischer und unsymmetrischer Hystereseschleifen. S. 513.

Barnes, R. Bowling und Matossi, F. Messungen mit dem photoelektrischen Relais. S. 24.

Becker, H. und Bothe, W. Die in Bor und Beryllium erregten γ-Strahlen. S. 421.

Beeck, Otto. Die Ionisation von Argon und Neon durch neutrale Argonstrahlen. S. 799.

— s. Weizel, W.

Bethe, H. Bremsformel für Elektronen relativistischer Geschwindigkeit. S. 293.

Born, Max. Die ultraroten Eigenfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle. S. 559.

Borries, Bodo von u. Ruska, Ernst. Das kurze Raumladungsfeld einer Hilfsentladung als Sammellinse für Kathodenstrahlen. S. 649.

Bothe, W. s. Becker, H.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S.

Carlsson, Erik. Die Nicht-Diagrammlinien der $K\alpha$-Strahlung von Aluminium. S. 471.

Carrelli, A. und Went, J. J. Intensitätsmessungen im Raman-Spektrum. S. 236.

Cavalloni, F. Über die Verteilung der Intensitäten in den N_2 α- und NO β-Banden. S. 527.

Ebert, H. Über den Begriff der relativen Feuchtigkeit, insbesondere bei hohen Temperaturen. S. 163.

Elenbaas, W. und Peype, W. F. van. Magnetische Eigenschaften dünner Metallschichten. S. 829.

Fock, V. Berichtigung. S. 852.

Franz, K. s. Herzberg, G.

Fréedericksz, V. und Michailow, G. Die Abhängigkeit der piezoelektrischen Konstante bei Quarz von der Temperatur. S. 328.

Freudenberg, Kurt s. Kuhn, Heinrich.

Friedländer, E., Kallmann, H., Lasareff, W. und Rosen, B. Über die Dissoziation von Molekülionen durch Stoß. S. 60.

— — — — Über den Stoß langsamer Elektronen in Gasen. III. Bildung von mehrfach geladenen Molekülionen. S. 70.

Fujioka, Y. Zur Dispersionstheorie im metallischen Leiter. S. 537.

Geiger, H. Bemerkung zur Arbeit Neufeldt über die Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente. S. 420.

Groenewold, H. J. Bemerkung zur Theorie der Röntgenabsorption in molekularen Gasen. S. 766.

Haase, Th. s. Klumb, Hans.

Herzberg, G. u. Franz, K. Fluoreszenz des H_2CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse). S. 720.

Hettich, A. und Steinmetz, H. Piezoelektrische Versuche nach der Methode von Giebe und Scheibe. S. 688.

Hippel, A. v. Die Gesetze des Kathodenfalls. S. 1.

Hirone, Tokutarô s. Honda, Kôtarô.

Honda, Kôtarô, Nishina, Tamotu und Hirone, Tokutarô. Eine Theorie der durch hydrostatischen Druck verursachten Änderung des elektrischen Widerstandes in Metallen. S. 80.

Houtermans, F. G. Über eine neue Form von Lichtquellen zur Anregung der Resonanzfluoreszenz von Metalldämpfen, insbesondere des Quecksilbers. S. 474.

Hückel, Erich. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. S. 628.

Hummel, J. N. Untersuchungen am Elektronenzählrohr. S. 483.

Jones, E. G. s. Schüler, H.

Kahanowicz, Marya. Über die seitliche Strahlung und die Natur der färbenden Substanz im natürlichen blauen Steinsalz. S. 283.

Kallmann, H., Lasareff, W. und Rosen, B. Bildung, Nachweis und Absorption von langsamen Neutralstrahlen. S. 213.

— s. Friedländer, E.

Kasperowicz, W. Über die Spaltung des Absorptionsspektrums bei Temperaturerniedrigung. S. 481.

Kast, W. Anisotrope Flüssigkeiten („flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. II. S. 19.

Kersten, M. Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. S. 505.

Kirchner, F. Über die Struktur dünner Kristallschichten. S. 576.

Klein, O. Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen. S. 226.

Klumb, Hans und Haase, Th. Über die Ultraviolettdurchlässigkeit dünngeblasener Glasfenster. S. 322.

Kondratiew, V. und Polak, L. Die Verstärkung der Prädissoziation durch Stöße und das Beersche Gesetz. S. 386.

Kruithof, A. A. s. Ornstein, L. S.

Kuhn, Heinrich. Über Spektren von unecht gebundenen Molekülen (Polarisationsmolekülen) K_2, Na_2, Cs_2 und Verbreiterung von Absorptionslinien. S. 782.

— und Freudenberg, Kurt. Über das Absorptionsspektrum des Quecksilberdampfes. S. 38. — Berichtigung. S. 564.

Lasareff, W. s. Friedländer, E.

— s. Kallmann, H.

Lau, Ernst und Ritter, Erich. Das Multiplex-Interferenzspektroskop im Vergleich mit anderen Interferenzspektroskopen. S. 190.

Leiss, Carl. Neue Form eines ultraviolettdurchlässigen Polarisationsprismas. S. 851.

Lenz, Ernst. Die Wiedervereinigung von Ionen in Luft bei niederen Drucken. S. 660.

Lüdi, F. Bemerkung zur Auslösung von Elektronen aus einer negativen Sonde durch angeregte Atome oder positive Ionen. S. 319.

Magliano, H. Bemerkungen über die Absorption der Resonanzlinie 2537 im Quecksilberdampf. S. 793.

Mannkopff, R. Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. S. 396.

Matossi, F. s. Barnes, R. Bowling.

Meissner, W. und Steiner, K. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XVIII. Über das Verhalten von supraleitendem Zinn beim Auftreffen langsamer Elektronen. S. 201.

Meyer, Herbert. Vergütungsuntersuchungen an der Zink—Aluminium-Legierung von der Zusammensetzung Al_2Zn_3. S. 268.

Michailow, G. s. Fréedericksz, V.

Mrowka, Bernhard. Wellenmechanische Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffmoleküls. S. 300.

Nielsen, J. Rud. Das Ramanspektrum wässeriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd. S. 55.

Nishina, Tamotu s. Honda, Kôtarô.

Ollendorff, F. und Wendt, G. Relativistische Korrektur der Abbildungs-

gesetze einer magnetischen Sammellinse für Kathodenstrahlen. S. 655.
Ornstein, L. S. und Burger, H. C. Eine Eichmethode für eine Normallampe mit Linienspektrum. S. 777.
— und Kruithof, A. A. Das Bestehen einer Boltzmannschen Verteilung für die Bandenniveaus bei durch Elektronenstoß angeregtem Wasserstoff. S. 780.
Petersen, H. Zur Theorie der Röntgenabsorption molekularer Gase. S. 768.
Peype, W. F. van s. Elenbaas, W.
Polak, L. s. Kondratiew, V.
Putilov, C. Zur Frage nach dem Gesetz der Wechselwirkung der Ionen. S. 814.
— Über ein Paradoxon betreffend das Gleichgewicht der Strahlungsenergie. S. 826.
Rexer, Ernst. Additive Verfärbung von Alkalihalogenidkristallen. II. Ultramikroskopische Diffusionsbefunde. S. 735.
Ritter, Erich s. Lau, Ernst.
Rosen, B. s. Friedländer, E.
— s. Kallmann, H.
Rosenfeld, L. Über eine mögliche Fassung des Diracschen Programms zur Quantenelektrodynamik und deren formalen Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie. S. 729.
Ruhemann, Martin. Röntgenographische Untersuchungen an festem Stickstoff und Sauerstoff. S. 368.
Rupp, E. Über eine Widerstandsänderung durch magnetische Felder an lichtelektrischen Sperrschicht- und Kristallzellen. S. 597.
Ruska, Ernst s. Borries, Bodo von.
Sambursky, S. Zum Intensitätsabfall in verbotenen Serien. S. 132.
— Zur Entstehungsursache einiger verbotener Linien im Spektrum des Hg II. S. 266.
Schaumann, Hildegard. Ultraviolettabsorption von Nitraten und Chromaten bei 20° K. S. 106.
Schröder, Hans Joachim. Zur Strukturempfindlichkeit der Ultraviolettfärbung und Erregung von Salzkristallen. S. 608.
Schüler, H. und Jones, E. G. Über den Isotopenverschiebungseffekt bei Hg, Tl und Pb. S. 14.
Schütze, Willi. Über die Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumhalogenidkristalle. S. 135.
— Orientierungsabhängigkeit der Kohäsionsgrenzen synthetischer Kaliumchloridkristalle. S. 151.
Schumann, W. O. Über die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten. S. 707.
Schweikert, G. Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes ohne Quantenhypothese auf der Grundlage der klassischen Statistik. S. 679.
Seidl, F. Einfluß der Temperatur und der Feldstärke auf die elektrische Leitfähigkeit von Bernstein. S. 565.
Seiffert, Alfred. Die Reflexion der Schallwellen in anisotropen dünnen Platten. S. 407.
Seljakow, N. Der Plastizitätsmechanismus. (Vorläufige Mitteilung.) S. 535.
Sewig, Rudolf. Lichtelektrische Zellen mit dünnschichtigen Alkalikathoden. S. 91.
Seyfarth, Hellmut. Bemerkung zur Formgebung von Blenden beim Arbeiten mit Elektronenstrahlen in Gasen. S. 395.
Söderqvist, Jonas. Das zweite Funkenspektrum des Natriums, Na III, im extremen Ultraviolett. S. 316.
— Die Spektren Mg IV und Al V im extremen Ultraviolett. S. 756.
Steenbeck, Max. Plasmaschwingungen und selektive optische Reflexion der Metalle. S. 260.
Steiner, K. s. Meissner, W.
Steinmetz, H. s. Hettich, A.
Stier, H. Chr. Zur Deutung des Ramsaureffektes bei symmetrischen, zweiatomigen Molekülen. S. 439.
Tamm, Ig. Über eine mögliche Art der Elektronenbindung an Kristalloberflächen. S. 849.
Tuwim, L. Einige prinzipielle Bemerkungen über Versuche mit Höhenstrahlungskoinzidenzen. S. 561.
Verleger, H. Der Halleffekt in Wismuteinkristallen. S. 760.

Voges, Helmut. Demonstration der Brennpunkts- und Auflösungseigenschaften des Feldes eines Zylinderkondensators an Kathodenstrahlen. S. 390.

Waibel, F. Der Becquereleffekt von Kupferoxydul als Sperrschichtphotoeffekt. S. 281.

Weizel, W. Anregung von Edelgasen durch Stoß von Edelgasionen. S. 258.

— und Beeck, O. Ionisierung und Anregung durch Ionenstoß. S. 250.

Wendt, G. s. Ollendorff, F.

Went, J. J. s. Carrelli, A.

Wessel, W. Zur quantentheoretischen Elektrodynamik. Invariante Formulierung der Diracschen Dispersionstheorie. III. S. 337.

Wieland, K. Absorptions- und Fluoreszenzspektren dampfförmiger Quecksilberhalogenide. I. HgJ_2. S. 801.

Wurm, K. Zum Druckeffekt beim strahlungslosen Zerfall. S. 309.